FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHES VERFAHREN ZUR ERMITTLUNG PHOTOCHEMISCHER QUANTENAUSBEUTEN ANGEWANDT AUF LASERFARBSTOFFE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Robert Goes

aus Frankfurt/M.

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546514_0011

FLUORESZENZSPEKTROSKOPISCHES VERFAHREN ZUR ERMITTLUNG PHOTOCHEMISCHER QUANTENAUSBEUTEN ANGEWANDT AUF LASERFARBSTOFFE

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Robert Goes

aus Frankfurt/M.

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Februar 1985

Dekan : Prof. Dr. Karl-Artur Kovar

1. Berichterstatter : Prof. Dr. Günter Cauglitz
2. Berichterstatter : Prof. Dr. Dieter Oelkrug

Herrn Prof. Dr. G. Gauglitz
danke ich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, die fruchtbaren Diskussionen und zahlreiche Ratschläge.

Mein herzlicher Dank gilt ebenso all meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis für ihre zahlreichen Anregungen, die gute Zusammenarbeit und auch für viele gemeinsame unterhaltsame Stunden.

Mein Dank gilt auch den Herren Maier, Motzer und Schaub aus der Metallwerkstatt, ohne deren Hilfe zahlreiche experimentelle Aufbauten nicht möglich gewesen wären, Herrn Wagner für das prompte Anfertigen vieler Zeichnungen, sowie Herrn Merz für die schnelle und zuverlässige Anfertigung vieler Photographien.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT 13 H 5250), sowie den Institutsdirektoren Herrn Prof. Seelig und Herrn Prof. Göpel danke ich für finanzielle Unterstützung, der Bayer AG für die Überlassung der Farbstoffe und Tenside.

Ein Teil der in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse ist bereits veröffentlicht:

G. Gauglitz, R. Goes, T. Klink, G. Krabichler, D. Oelkrug
"Possibilities of Kinetic Analysis of Micellar Solutions by use of Microprozessor-Controlled UV/Vis-Spectrometry"
Fresenius Z. Anal. Chem. **311**, 443 (1982)

T. Molz, P. König, R. Goes, G. Gauglitz, H. Meier
"Kinetische Untersuchungen zu Diels-Alder-Reaktionen des Cyclooctins mit anschließender Aromatisierung"
Chem. Ber. **117**, 833 (1983)

G. Gauglitz, R. Goes
"Photokinetic Evaluation by Microprozessor Controlled Fluorescence Data Aquisition"
zur Publikation eingereicht

G. Gauglitz, R. Goes, W. Stooß, R. Raue
"Determination of Partial Photochemical Quantum Yields of Reversible Photoisomertisations of Stilbene-1 Derivatives"
Z. Naturf., im Druck

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung.....5

2. Theoretische Grundlagen.....9
2.1. Extinktionsmessungen.....9
2.1.1. Auswertung.....9
2.1.2. Reaktion A $\overset{h\cdot\nu}{\rightarrow}$ B.....9
2.2. Fluoreszenzmessungen.....13
2.2.1. Photokinetische Grundlagen zur Auswertung.....13
2.2.2. Mechanismus A $\overset{h\cdot\nu}{\rightarrow}$ B.....15
2.2.3. Mechanismus A $\overset{h\cdot\nu}{\rightleftharpoons}$ B.....16

3. Apparaturen.....20
3.1. Absorptionsmessung.....20
3.1.1. DMR 10.....20
3.1.2. Messung mit Umpumpen.....21
3.1.2.1. Kombination Laser-DMR 10.....21
3.1.2.2. DMR 10 mit HBO 500.....23
3.2. Fluoreszenzmeßapparatur.....23
3.2.1. PDOS-Rechner.....26
3.2.2. Steuerung des ZFM 4.....28
3.3. OMA-System.....29
3.4. Laser.....32
3.4.1 Stickstofflaser.....32
3.4.2. Excimerlaser.....33

4. Experimenteller Teil.....35
4.1. Photoreaktion des Tricyclotetradecadiendions...35
4.2. Photoreaktion des Phenylindens.....35
4.2.1. Messung in Absorption.....35
4.2.2. Fluoreszenzmessungen.....35
4.2.3. Messungen am Excimerlaser.....36
4.3. Untersuchungen in Absorption am Furan-1.....36
4.4. Der Laserfarbstoff Stilben-1.....38
4.4.1. Messungen in Absorption mit Umpumpen.....38
4.4.1.1. Anregung mit dem Laser.....38
4.4.1.2. Anregung mit HBO 500.....39
4.4.2. Beobachtungen zum Mechanismus der Reaktion.....39

4.4.2.1. Experimente mit ST 75.....39
4.4.2.2. Experimente mit dem Laser.....40
4.4.3. Trennungsversuche.....40
4.4.4. Fluoreszenzmessungen zur Bestimmung photo-.....42
chemischer Quantenausbeuten
4.4.4.1. ZFM 4.....42
4.4.4.1.1. normale Lösungsmittel.....42
4.4.4.1.2. Messungen unter O_2-Ausschluß.....42
4.4.4.1.3. Messungen in binären Gemischen.....43
4.4.4.2. Messungen am OMA-System.....44
4.4.5. Untersuchungen in Tensiden.....47
4.4.5.1. Tenside.....47
4.4.5.2. Struktur dieser Gebilde.....47
4.4.5.3. Dynamik von Mizellen.....49
4.4.5.4. Vesikel.....50
4.4.5.5. Messungen in Tensiden.....51
4.4.5.5.1. Ionische Tenside.....52
4.4.5.5.2. Neutraltenside.....52
4.4.5.5.3. Vesikelmessungen.....53
4.5. Messungen am Laser.....54
4.5.1. Messung der Laseremissionskurve.....54
4.5.2. Messung der Laserleistung.....55
4.5.3. Photobleachingkurven am Laser.....55
4.5.3.1. Stickstofflaser.....56
4.5.3.2. Excimerlaser.....57

5. Ergebnisse.....59
5.1. Photochemische Quantenausbeute des Tri-.....59
cyclotetradecadiendions
5.2. Stilben-1.....63
5.2.1. Messung in Absorption mit Umpumpen.....63
5.2.2. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus.....63
5.2.3. Bestimmung der partiellen photochemischen.....70
Quantenausbeute über Fluoreszenzmessungen
5.2.4. Messung in binären Gemischen.....75
5.2.5. Photochemische Untersuchungen in Tensiden.....76
und Vesikel
5.2.6. Messungen in sauerstoffarmen Lösungen.....79

5.2.7. Fluoreszenzmessungen am OMA-System.....79
5.2.8. Resumé.....80
5.3. Photochemische Eigenschaften des Phenylindens..81
5.4. Der Laserfarbstoff Furan-1.....85
5.5. Messungen am Laser.....91

6. Anhang.....100
6.1. Strahlungsquellen.....100
6.2. Filter.....100
6.3 Bestimmung der Lichtintensität.....100
6.4 Küvetten.....100
6.5. Stickstoff-Einleitungs-Apparatur.....101
6.6. Lösungsmittel.....101
6.7. Tenside.....101
6.8. Datenverarbeitung.....101

7. Zusammenfassung.....104

8. Literaturverzeichnis.....106

Verzeichnis der wichtigsten Formelzeichen

Stoffe werden bei konkreten Reaktionen mit A, B, C ..., die entsprechenden Volumenkonzentrationen mol/l mit a, b, c ... bezeichnet.

E' Extinktion auf Basis des dekadischen Logarithmus bei der Bestrahlungswellenlänge

E'' Extinktion auf Basis des natürlichen Logarithmus bei der Bestrahlungswellenlänge

ε'_A dekadischer Extinktionskoeffizient des Stoffes A bei der Bestrahlungswellenlänge

$F = (1 - e^{-E''})/F'' = (1 - 10^{-E'})/2{,}303 \cdot E'$ = reziproker photokinetischer Faktor

I_o Lampenintensität in Einstein/cm^2 s

$I = I_o \cdot 1000 \cdot 2{,}303$

$R_1 = \varphi_1^A \varepsilon'_A$

$R_2 = \varphi_2^B \varepsilon'_B$

φ_1^A partielle photochemische Quantenausbeute der Reaktion $A \xrightarrow{h\nu} B$

φ_2^B partielle photochemische Quantenausbeute der Reaktion $B \xrightarrow{h\nu} A$

1. Einleitung

Die Entwicklung von Farbstofflasern, bei denen verdünnte Lösungen organischer Farbstoffe das aktive Lasermedium bilden, brachte einen wichtigen Fortschritt auf dem Lasergebiet, weil sich bei diesem Lasertyp die Wellenlänge über einen Spektralbereich von ca. 40 bis 70 nm verändern läßt.

Der Farbstofflaser hat deshalb in Chemie und Physik vielfältig Anwendung gefunden, z.B. in der Kinetik zur Beobachtung schneller zeitlicher Vorgänge, in der wellenlängenselektiven Photochemie zur Isotopentrennung oder in der hochauflösenden Molekularspektroskopie. In der Biologie wird er gerne zur Zerstörung oder Mutation von Genen oder zur Beobachtung von Fluoreszenzphänomenen an lebenden Zellen (Cytofluorimetrie) eingesetzt. Die Medizin nutzt heute Laserlicht als optisches Skalpell oder als Koagulator bei den unterschiedlichsten Operationen. Als Spektrometer mit hohen Anforderungen an Bandbreite, Wellenlängenreproduzierbarkeit und Falschlicht wäre ein Farbstofflaser im analytischen Labor sinnvoll, doch leider sind bis heute konventionelle Lichtquellen wegen der Instabilität vieler Laserfarbstoffe noch überlegen.

Mittlerweile kennt man sehr viele Farbstoffe, die im Bereich von 350 nm bis 1100 nm zum Lasen gebracht werden können. Ein noch größerer Bereich kann mit Farbstofflasern kaum durchschritten werden, da hier theoretische Grenzen gesetzt sind [1)]. Im UV-Bereich benötigt man immer kürzere Wellenlängen zum optischen Pumpen, d.h. man gerät also in Energiebereiche, in denen Molekülbindungen zerstört werden; am anderen Ende des Spektralbereiches werden die Energieunterschiede immer geringer, so daß hier in Konkurrenz Schwingungsübergänge auftauchen, die nicht zur Laseraktion beitragen.

Das Verhalten eines Laserfarbstoffes hängt von seinen spektralen und molekularen Eigenschaften ab. Laseraktion wird immer dann auftreten, wenn ein Molekül durch stimulierte Fmission vom ersten angeregten Singulett-Niveau in den elektronischen Grundzustand gelangt; man wird also nur einen Farbstoff, der auch sonst durch Abgabe von Strahlung den Grund-

zustand erreicht, d.h. der fluoresziert, als Laserfarbstoff einsetzen können. Verschiedene Faktoren können die Fluoreszenz beeinflussen; so z.B.

a) Struktur, Geometrie und Substituenten des Moleküls,
b) Lösungsmitteleffekte,
c) Löschphänomene.

Ein sehr wichtiger Aspekt von Laserfarbstoffen ist ihr photochemisches Verhalten. Fast alle Farbstoffe bleichen aus, wenn sie den hohen Bestrahlungsenergien, die man zum optischen Pumpen benötigt, ausgesetzt sind. Die entstehenden Reaktionsprodukte können Licht der Pumpquelle oder auch emittiertes Laserlicht absorbieren und tragen so zur Schwächung der Laserleistung bei. Einige dieser Farbstoffe bilden unlösliche Photofolgeprodukte, die sich dann an den Fenstern der Laserküvette niederschlagen.

Zum optischen Pumpen von Farbstofflasern sind zwei verschiedene Arten bekannt. Entweder erfolgt die Anregung durch einen weiteren Laser, der ein geeigneter Gas- oder Feststofflaser sein kann, oder man verwendet eine starke Blitzlampe. Ein Vorteil der durch Blitzlampen gepumpten Laser ist, daß sie oft einen besseren Wirkungsgrad (bis max 1%) [2], definiert als Verhältnis der Energie des emittierten Farbstofflaserlichtes E_1 zur aufgewandten elektrischen Pumpenergie E_2, als eine lasergepumpte Anordnung (max 0,1%) besitzen. Der Farbstoff kann aus dem Blitzlampenkontinuum über den gesamten Absorptionsbereich Energie absorbieren, sein Wirkungsgrad kann durch sogenannte bifluorophore Farbstoffe weiter verbessert werden [3]. Als Biflurophore werden Farbstoffe bezeichnet, die durch kovalente Verknüpfung zweier Moleküle entstehen. Im Gegensatz dazu wirkt sich die langsame Anstiegszeit der Blitzlampenintensität (0,1 bis 10 µs) als Nachteil aus; ein großer Teil der Moleküle geht in den ersten Triplett-Zustand. Hier kann die Selbstabsorption des Laserlichtes durch Triplett-Triplett-Übergänge zur Schwächung der Laserintensität führen.

Um die Verluste durch Triplett-Triplett-Übergänge möglichst gering zu halten, kann man zur Farbstofflösung Triplettquen-

cher hinzufügen. In neuerer Zeit wurde erfolgreich versucht, solche Triplettquencher direkt in das Farbstoffmolekül einzubauen und so durch intramolekulares Quenchen den Wirkungsgrad eines Laserfarbstoffes zu erhöhen [4]. Auch durch sogenanntes mechanisches Quenchen, d.h. wenn man durch schnelles Umpumpen die Moleküle aus dem aktiven Medium entfernt, ist es möglich, Singulett-Triplett-Übergänge und Triplett-Triplett-Absorption zu vermeiden.

Gegenüber den Blitzlampen als Pumplichtquelle haben Laser den Vorteil, daß sie eine sehr kurze Anstiegszeit ihrer Intensitäten (1 - 200 nsec) besitzen. Da bei dieser Anregungsart die Pumpschwelle in einer Zeit erreicht wird, die sehr klein im Vergleich zur reziproken Geschwindigkeitskonstante des Singulett-Triplett-Überganges ist, wird die Triplettpopulation sehr gering gehalten. Als ideale Pumplichtquellen eignen sich deswegen N_2-Laser oder Excimerlaser.

Excimerlaser, die korrekt als Exciplexlaser bezeichnet werden müßten, sind gepumpte Gaslaser, die eine Mischung aus Edelgas und Halogen als Lasermedium benutzen. Als Exciplexe [5] werden Moleküle bezeichnet, die nur im angeregten Zustand existent sind. Die angeregten Exciplexmoleküle emittieren Licht kurzer Wellenlänge und dissozieren dabei wieder in einzelne Atome, da der Grundzustand nichtbindend ist. Exciplexe sind folglich ein sehr geeignetes Lasermedium, da das untere Laserniveau als Folge der Dissoziation zerstört wird und so einfach Resetzungsinversion, die Grundvoraussetzung für Laseraktivität, erreicht wird. Excimerlaser sind sehr energiereiche Laser für den ultravioletten Bereich, können durch Wechsel der Füllungsgase bei verschiedenen Wellenlängen Laseraktion zeigen, und eignen sich so besonders gut zur Anregung von Laserfarbstoffen.

Ein idealer Laserfarbstoff sollte eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, möglichst keine Singulett-Triplett-Übergänge und ein hohes Maß an Photostabilität besitzen. Besonders die photochemische Instabilität schränkt die Eignung der Laserfarbstoffe trotz überragender Eigenschaften bezüglich Mono-

chromasie, Kohärenz und Veränderung der Resonanzwellenlänge für viele Anwendungen ein und verursacht durch häufiges Wechseln der Farbstofflösung große Kosten.

Die photochemische Stabilität muß folglich als eines der Hauptkriterien für einen guten Laserfarbstoff betrachtet werden; es werden immer wieder Möglichkeiten gesucht, diese Farbstoffe zu stabilisieren. Man kann versuchen, einerseits die Reaktivität eines Moleküls durch Wahl anderer Lösungsmittel oder durch Einlagerung des Farbstoffs in Matrizen zu erniedrigen, oder andererseits auch probieren, das entstehende Photoprodukt durch Bestrahlen mit Licht anderer Wellenlänge wieder in das Edukt zurückzuverwandeln. Genauso ist es möglich, Laserfarbstoffe durch chemische Modifizierung und Veränderung der Molekularstrukturen zu stabilisieren.

Um die Erfolge dieser Versuche schnell und zuverlässig erhalten zu können, sind einfache und exakte Experimente notwendig. Dies ist in einem modernen Labor nicht ohne Rechnerunterstützung denkbar. Hier werden Methoden aufgezeigt, die entwickelt oder verbessert wurden, wie man schnell und genau photochemische Quantenausbeuten bestimmen kann und Möglichkeiten diskutiert, Laserfarbstoffe photochemisch zu stabilisieren. Als Beispiel für diese Untersuchungen wurden vor allem die beiden Laserfarbstoffe Stilben-1 und Furan-1 ausgewählt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Extinktionsmessungen

Kinetische Auswertungen zur Ermittlung von Reaktionskonstanten und der Aufklärung des Reaktionsablaufes werden üblicherweise mit Absorptionsmessungen im UV-Vis-Bereich durchgeführt.

2.1.1. Auswertung

Grundlage für die quantitative Auswertung ist das Gesetz von Bouguer, Lambert und Beer, kurz Lambert-Beer'sches Gesetz genannt, das eine lineare Beziehung zwischen der Extinkion der Lösung und der Konzentration darstellt. Durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung gelangt ein Molekül in den angeregten Zustand; die benötigte Energie wird aus dem eingestrahlten Gesamtspektrum absorbiert; die lineare Beziehung zwischen absorbierter Lichtmenge und Konzentration ist durch ε, den sogenannten Extinktionskoeffizienten gegeben, der ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand darstellt.

Beobachtet man eine Reaktion in Absorption, so kann man im UV-Vis-Spektrometer einfach und genau die Extinktionsänderung verfolgen und damit die Konzentrationsänderung der Lösung erkennen. Leider ist das Lambert-Beer'sche Gesetz ein additives Gesetz, d.h. entstehen bei der Reaktion Folgeprodukte, die absorbieren, so gilt:

$$E = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \cdot a_i \cdot d \qquad (2.1)$$

d.h. jeder Stoff, der während der Reaktion entsteht und Licht absorbiert, trägt zur Gesamtextinktion der Lösung bei.

Trägt man Extinktionen, Extinktionsdifferenzen bzw. Extinktionsdifferenzenquotienten verschiedener Wellenlängen zu unterschiedlichen Reaktionszeitpunkten gegeneinander auf, so erhält man sogenannte E-, ED- bzw. EDQ-Diagramme [6]. Mit diesen

Diagrammen kann die Anzahl der linear unabhängigen Teilschritte einer Reaktion bestimmt werden [6, 7], wenn die entstehenden Produkte im beobachteten Wellenlängenbereich absorbieren.

Um die Reaktionskonstanten dieser einzelnen Teilschritte zu erhalten, benötigt man genaue Kenntnisse über die einzelnen Zwischenprodukte. Aber gerade bei neuen, unbekannten Reaktionen ist oft nichts über diese Zwischen- und Endprodukte, die während der Reaktion entstehen, bekannt. Deshalb ist man gezwungen, sich anderer Methoden zu bedienen, wenn man trotzdem Reaktionskonstanten, so z.B. die photochemische Quantenausbeute des ersten Reaktionsschrittes erhalten will. Eine Möglichkeit wäre, das entstandene Reaktionsgemisch aufzutrennen, die verschiedenen Produkte zu isolieren und zu analysieren und dann die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Zwischenprodukte zu bestimmen. Nur dann wäre man in der Lage, alle partiellen photochemischen Quantenausbeuten zu berechnen. Bislang war dies nur bei der Photoreaktion des Stilben möglich [8, 9], da hier alle Zwischenprodukte, die während der Reaktion entstehen, bekannt sind.

2.1.2. Reaktion $A \xrightarrow{h\cdot\nu} B$

Besteht dagegen die Reaktion aus einem einzigen linear unabhängigen Teilschritt und ist sichergestellt, daß weder eine thermische noch eine photochemische Rückreaktion abläuft, d.h. $A \xrightarrow{h\cdot\nu} B$, so läßt sich die photochemische Quantenausbeute ohne Kenntnis des Reaktionsproduktes ermitteln. Es gilt

$$da/dt = -I \cdot R_1 \cdot F \cdot a(t) \qquad (2.2)$$

(Erklärung der Symbole siehe Seite 4)

Zu jedem Reaktionszeitpunkt gilt: $b(t) = a_o - a(t)$,
und damit wird Gl (2.1), wenn die Schichtdicke der Küvette d = 1cm ist, zu

$$E(t) = (\varepsilon'_A - \varepsilon'_B) \cdot a(t) + \varepsilon'_B \cdot a_o . \qquad (2.3)$$

Mit $q = \varepsilon'_A - \varepsilon'_B$ und $E_o = a_o \cdot \varepsilon'_A$ wird Gl. (2.3) zu

$$E(t) = q \cdot a(t) + E_o + \varepsilon'_B \cdot a_o - \varepsilon'_A \cdot a_o. \qquad (2.4)$$

Umgeschrieben ergibt sich dann

$$E(t) - E_o = q(a(t) - a_o)$$

$$\text{oder } \frac{E(t) - E_o}{q} = a(t) - a_o. \qquad (2.5)$$

Differenziert man Gl. (2.5), so ergibt sich

$$\frac{\dot{E}}{q} = \dot{a}. \qquad (2.6)$$

Setzt man Gl. (2.5) und Gl. (2.6) in Gl. (2.2) ein, dann erhält man

$$\frac{\dot{E}}{q} = -I \cdot R_1 \cdot F \cdot \left(a_o - \frac{E(t) - E_o}{q}\right)$$

$$\text{oder } \dot{E} = I \cdot R_1 \cdot F \cdot (q\, a_o - (E(t) - E_o)). \qquad (2.7)$$

Nach unendlicher Bestrahlungszeit $t = \infty$ ergibt sich

$$a_\infty = a_o - \frac{E_\infty - E_o}{q} = 0. \qquad (2.8)$$

Somit wird Gl. (2.5) zu

$$a(t) = -\frac{E(t) - E_\infty}{q}. \qquad (2.9)$$

Setzt man Gl. (2.6) und Gl. (2.9) in Gl. (2.2), dann ergibt sich

$$\dot{E} = -I \cdot R_1 \cdot F \cdot (E(t) - E_\infty). \qquad (2.10)$$

Wegen des photokinetischen Faktors ist diese Gleichung nicht geschlossen lösbar. Aus diesem Grund wertet man das Gleichungssytem nach der Methode der formalen Integration [6] aus. Integriert man Gl. (2.10) innerhalb der Grenzen t_1 und t_2, ergibt sich

$$\int_{t_1}^{t_2} dE = -I \cdot R_1 \cdot \int_{t_1}^{t_2} F \cdot E \cdot dt + I \cdot R_1 \cdot E \cdot \int_{t_1}^{t_2} F \cdot dt. \qquad (2.11)$$

Werden die Konzentrationen $E(t_o).....E(t_1).....E(t_n)$ zu ver-

schiedenen Zeiten $t_o \ldots\ldots t_1 \ldots\ldots t_n$ gemessen, kann man das Integral in den Grenzen t_1 und t_2 numerisch oder graphisch lösen. Wenn die Integrationszeiten t_1 und t_2 variiert werden, ergibt sich ein System von linearen Gleichungen mit den Eigenwerten

$$- I \cdot R_1 \quad \text{und} \quad I \cdot R_1 \cdot E \quad .$$

Bei Kenntnis von ε'_A und I_o können die photochemische Quantenausbeuten berechnet werden. Da die Methode der formalen Integration Meßfehler gut ausgleicht, sind die Meßwerte mit einem geringen statistischen Fehler behaftet [10].

Ein gutes Kriterium, ob die berechneten Werte mit dem wahren Mechanismus übereinstimmen, gibt der Vergleich der experimentell gemessenen Extinktionswerte mit den Werten, die man aus dem Zeitgesetz mit den ermittelten Konstanten berechnen kann. Am geeignesten hat sich dabei die Methode nach Runge-Kutta [11] erwiesen, bei der die Extinktionswerte durch numerische Integration der Differentialgleichungen zurückgerechnet werden. Um ein Maß für die Richtigkeit des angenommenen Zeitgesetzes zu erhalten, wird eine weitere Simulation mit den auf die Reaktionskonstanten aufgeprägten Standardabweichungen durchgeführt.

2.2. Fluoreszenzmessungen

Fluoreszenzmessungen werden oft benutzt, um geringe Mengen einer Substanz zu erfassen, denn über die Fluoreszensintensität ist es möglich, eine direkte Aussage über die Konzentration eines fluoreszierenden Stoffes zu machen. Zu beachten ist dabei folgendes:

a) Erst bei Konzentrationen, die $< 1 \cdot 10^{-7}$ mol/l sind, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Konzentration, bei höheren Konzentrationen können sich wegen Fluoreszenzlöschphänomenen und Reabsorption des emittierten Lichts starke Abweichungen von dieser Geraden ergeben.

b) Ein fester linearer Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration, so wie er bei Absorptionsmessungen durch den Extinktionskoeffizienten gegeben ist, besteht nicht, da sowohl die geometrische Anordnung Bestrahlungquelle, Probe, Photomultiplier als auch die Intensität der Anregungslichtquelle die Fluoreszenzintensität beeinflußt.

c) Will man über die Fluoreszenzspektroskopie Konzentrationen berechnen, so ist darauf zu achten, daß die fluoreszierende Probe sich nicht photochemisch zersetzt und deshalb die Meßwerte verfälscht werden.

d) Da das Meßsignal höher verstärkt werden muß und man nur im Einstrahlbetrieb messen kann, ist der Meßfehler größer als bei Absorptionsmessungen.

Vorteilhaft dagegen kann sich auswirken, daß oft nur ein Stoff in einem Mehrkomponentengemisch fluoresziert und so selektiv qualitativ und quantitativ detektiert werden kann.

2.2.1. Photokinetische Grundlagen zur Auswertung

Bei photokinetischen Reaktionen, bei denen ein oder mehrere Reaktionspartner fluoreszieren, kann man die Änderung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit beobachten. Wenn nur das Edukt fluoresziert, wie dies bei den untersuchten Laserfarbstoffen der Fall war, ist man in der Lage,

die partielle photochemische Quantenausbeute des ersten Reaktionsschrittes ohne Kenntnisse der Photofolgeprodukte über Fluoreszenzmessungen zu bestimmen.

Allgemein gilt bei n fluoreszierenden Stoffen in einer Lösung [5, 12, 13]

$$I^F = r(E')\,\Gamma(E')\,d \sum_{i=1}^{n} \eta_i\, f_{\alpha i} I_{abs,i}. \qquad (2.12)$$

Dabei sind

$r(E')$ ein Reflexionsfaktor, abhängig von der Extinktion E' bei der Bestrahlungswellenlänge, der die Mehrfachreflexion des Erregerlichtes in der Küvette berücksichtigt,

$\Gamma(E')$ ein geometrischer Faktor, der abhängig ist vom beobachteten Raumwinkel, der Reflexion des Erregerlichtes, dem Brechungsindex, der geometrischen Anordnung der Meßapparatur und von E',

d die Schichtdicke der Küvette,

η_i die Fluoreszenzquantenausbeute des i-ten Stoffes,

$f_{\alpha i}$ die spektrale Verteilung der Emission des i-ten Stoffes bei der Beobachtungswellenlänge α und

$I_{abs,i}$ die vom i-ten Stoff pro Volumen- und Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge mit

$$I_{abs,i} = 1000 \cdot I_o \cdot \varepsilon_i' \cdot F \cdot a_i. \qquad (2.13)$$

Die Gleichung für die absorbierte Lichtmenge $I_{abs,i}$ gilt, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind [5]:

a) die Küvette hat planparallele Fenster,

b) das Fluoreszenzerregerlicht fällt senkrecht auf die Küvette,

c) das Fluoreszenzerregerlicht ist monochromatisch,

d) I_o ist räumlich und zeitlich konstant,

e) es findet keine Streuung und

f) keine Reflexion am Austrittsfenster statt.

Damit ergibt sich

$$I_{\alpha}^{F} = 1000 \cdot I_{o} \cdot d \cdot r(E') \cdot \Gamma(E') \cdot F \sum_{i=1}^{n} \eta_i \cdot f_{\alpha i} \cdot \varepsilon_i \cdot a_i . \quad (2.14)$$

Fluoresziert nur ein einziger Stoff, so vereinfacht sich Gleichung (2.14) zu

$$I_{\alpha}^{F} = 1000 \cdot I_{o} \cdot d \cdot r(E') \cdot \Gamma(E') \cdot F \, \eta_i \cdot f_{\alpha i} \cdot \varepsilon_i \cdot a_i . \quad (2.15)$$

Wenn die Extinktion der Lösung sehr gering ist, ist I_{α}^{F} proportional zur Konzentration des fluoreszierenden Stoffes.

Reagiert ein fluoreszierender Stoff bei Bestrahlung und zeigt keine thermischen Nebenreaktionen, so sind unter anderem diese beiden Möglichkeiten denkbar:

1. das fluoreszierende Edukt kann in nicht fluoreszierende Produkte übergehen, für den ersten Reaktionsschritt gilt also $A^{F} \xrightarrow{h\cdot\nu} B$.
2. das fluoreszierende Edukt geht in einen photostationären Gleichgewichtszustand über, dem weitere Reaktionsschritte folgen können. Für den Anfangsteil der Reaktion gilt $A^{F} \xrightleftharpoons{h\cdot\nu} B$.

2.2.2 Mechanismus $A \xrightarrow{h\cdot\nu} B$

Im Fall $A \xrightarrow{h\cdot\nu} B$ lautet die Differentialgleichung dann

$$da/dt = - R_1 \cdot I \cdot F \cdot a(t) . \quad (2.16)$$

Falls $E' < 0{,}02$ ist, geht der reziproke photokinetische Faktor gegen 1 und Gl. (2.16) vereinfacht sich zu

$$da/dt = - R_1 \cdot I \cdot a(t) . \quad (2.17)$$

Diese Gleichung kann geschlossen integriert werden und man erhält

$$\ln a(t) = \ln a_{o} - I \cdot R_1 \cdot t . \quad (2.18)$$

Da die Fluoreszenzintensität I_{α}^{F} proportional zu der Konzentration von A ist, kann man a durch I_{α}^{F} ersetzen und erhält

$$\ln I^F_{\alpha}(t) = \ln I^F_{\alpha_0} - I \cdot R_1 \cdot t$$

$$\text{oder } \ln I^F_{\alpha}(t) = \ln I^F_{\alpha_0} - 1000 \cdot 2{,}303 \cdot I_0 \cdot \varphi^A_1 \cdot \varepsilon'_A \cdot t. \quad (2.19)$$

Dies stellt eine einfache Geradengleichung dar. Trägt man $\ln I^F_{\alpha}$ gegen t auf, erhält man aus der Steigung $m = - I \cdot R_1$ der Geraden die Quantenausbeute φ^A_1, wenn die Lampenintensität und der Extinktionskoeffizient bei der Bestrahlungswellenlänge bekannt sind [13].

$$\varphi^A_1 = - m / (1000 \cdot 2{,}303 \cdot I_0 \cdot \varepsilon'_A) \quad (2.20)$$

2.2.3. Mechanismus $A \rightleftharpoons B$

Wenn eine reversible Photoreaktion vorliegt, heißt die Differentialgleichung:

$$da/dt = -I \cdot R_1 \cdot F \cdot a(t) + I \cdot R_2 \cdot F \cdot b(t). \quad (2.21)$$

Da $b(t) = a_0 - a(t)$, ergibt Gl. (2.21)

$$da/dt = -I \cdot R_1 \cdot F \cdot a(t) + I \cdot R_2 \cdot F \cdot a_0 - I \cdot R_2 \cdot F \cdot a(t)$$

$$\text{oder } da/dt = -I \cdot (R_1 + R_2)\, F \cdot a(t) + I \cdot R_2 \cdot F \cdot a_0. \quad (2.22)$$

Im photostationären Zustand gilt

$$da/dt = 0$$

$$\text{oder } R_1 \cdot a_\infty = R_2 \cdot b_\infty = R_2 \cdot (a_0 - a_\infty), \quad (2.23)$$

$$\text{daraus folgt} \quad \frac{a_\infty}{b_\infty} = \frac{R_2}{R_1} = \frac{\varepsilon'_B \cdot \varphi^B_2}{\varepsilon'_A \cdot \varphi^A_1} \quad (2.24)$$

$$\text{und } R_2 = R_1 \frac{a_\infty}{a_0 - a_\infty} \quad (2.25)$$

$$\text{und } a_0 = \frac{R_1 + R_2}{R_2} a_\infty. \quad (2.26)$$

Somit wird aus Gl. (2.22) mit Gl. (2.26)

$$da/dt = -I \cdot (R_1 + R_2) \cdot F \cdot a(t) + I \cdot (R_1 + R_2) \cdot F \cdot a_\infty$$

$$= -I \cdot (R_1 + R_2) \cdot F \cdot (a(t) - a_\infty). \quad (2.27)$$

Ist E' wieder < 0,02 Extinktionseinheiten, so nähert sich $F \approx 1$. Damit ist Gleichung (2.27) wieder geschlossen lösbar und man erhält mit $Q = R_1 + R_2 = (\varepsilon'_A \varphi_1^A + \varepsilon'_B \varphi_2^B)$

$$\int_{t=0}^{t\to\infty} \frac{da}{a(t)-a_\infty} = I \cdot Q \cdot t$$

$$\text{oder } \ln (a(t)-a_\infty) = \ln (a_o - a_\infty) - I \cdot Q \cdot t. \qquad (2.28)$$

Da I_α^F proportional zu a ist kann man schreiben

$$\ln (I_\alpha^F(t) - I_{\alpha\infty}^F) = \ln (I_{\alpha o}^F - I_{\alpha\infty}^F) - I \cdot Q \cdot t. \qquad (2.29)$$

Trägt man nun $\ln (I_\alpha^F - I_{\alpha\infty}^F)$ gegen t auf, so erhält man eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $\ln(I_{\alpha o}^F - I_{\alpha\infty}^F)$ und der Steigung $- Q \cdot I$, es gilt also:

$$-m = Q \cdot I = I \cdot (\varepsilon'_A \varphi_1^A + \varepsilon'_B \varphi_2^B) \qquad (2.30)$$

$$Q = (\varepsilon'_A \varphi_1^A + \varepsilon'_B \varphi_2^B) = \frac{-m}{I}. \qquad (2.31)$$

Mit Gl. (2.25) wird Gl. (2.31) zu

$$-m = (R_1 + R_2) \cdot I = (R_1 + R_1 \frac{a_\infty}{a_o - a_\infty}) \cdot I$$

$$= (R_1 \cdot (1 + \frac{a_\infty}{a_o - a_\infty})) \cdot I$$

$$= (R_1 \cdot (\frac{a_o}{a_o - a_\infty})) \cdot I$$

$$= (R_1 \cdot (\frac{I_{\alpha o}^F}{I_{\alpha o}^F - I_{\alpha\infty}^F})) \cdot I. \qquad (2.32)$$

Damit ist es möglich, nach φ_1^A aufzulösen,
es gilt:

$$\varphi_1^A = - (m / (I \, \varepsilon'_A)) \, ((I_{\alpha o}^F - I_{\alpha\infty}^F)/I_{\alpha o}^F). \qquad (2.33)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von weiter vorne abgeleiteter Gleichung (2.20) nur durch den Term

$$\left(\frac{I^F_{\alpha o}}{I^F_{\alpha o} - I^F_{\alpha\infty}}\right).$$

Ist nun I^F bekannt, kann die partielle photochemische Quantenausbeute der Hinreaktion berechnet werden.

Für die Rückreaktion gilt: aus Gl. (2.24)

$$R_1 = \frac{R_2 \cdot (a_o - a_\infty)}{a_\infty} \tag{2.34}$$

mit Gl. (2.30) in Gl. (2.34)

$$-m = (R_1 + R_2) \cdot I = \left(R_2\left(1 + \frac{a_o - a_\infty}{a_\infty}\right)\right) \cdot I$$

$$= R_2 \frac{a_o}{a_\infty} I. \tag{2.35}$$

Daraus folgt:

$$-m = I \cdot \varepsilon'_B \cdot \varphi^B_2 \frac{I^F_{\alpha o}}{I^F_{\alpha\infty}}, \tag{2.36}$$

diese Gleichung läßt sich leicht nach φ^B_2 auflösen

$$\varphi^B_2 = \frac{-m}{I \cdot \varepsilon'_B} \frac{I^F_{\alpha\infty}}{I^F_{\alpha o}} \tag{2.37}$$

und die photochemische Quantenausbeute der Rückreaktion berechnen, falls ε'_B bekannt ist. Aus kombinierten Absorptions- und Fluoreszenzmessungen kann man über folgende Formeln ε'_B abschätzen [14]:

$$a_o = a_\infty + b_\infty,\ E_\infty = \varepsilon'_A\, a_\infty + \varepsilon'_B\, b_\infty,\ a_o/a_\infty = I^F_{\alpha o}/I^F_{\alpha\infty}$$

Im Gegensatz zu anderen Verfahren, die ε'_B entweder nur über Absorptionsmessungen [15, 16] oder auch über eine Kombination von Absorptions- und Fluoreszenzmessungen [17] bestimmen, benötigt man keine vollständig reversiblen Photoreaktionen.

Um das zur Berechnung der photochemischen Quantenausbeuten benötigte $I^F_{\alpha\infty}$ zu erhalten, standen 2 verschiedene Möglich-

keiten zur Diskussion:

a) Extrapolation über das I_{α}^{F}/t-Diagramm der Reaktion

b) Methode der formalen Integration

Die nach beiden Methoden berechneten photochemischen Quantenausbeuten werden in Kap. 5.2 einander gegenübergestellt.

3. Apparaturen

3.1. Absorptionsmessung

3.1.1. DMR 10

Alle Reaktionsspektren wurden an einem registrierenden Spektrometer DMR 10 (C. Zeiss, Oberkochen) aufgenommen. Das Gerät ist mit einem Mikroprozessor TM 990 (Texas Instruments, Freising) verbunden; dieser steuert das Spektrometer, erfaßt die photometrischen Daten, gibt das Absorptionsspektrum über einen D/A-Wandler auf einen XY-Schreiber (Fa. Linseis, Selb) und speichert die Meßdaten auf einer Bandkasetteneinheit TEK 4924 (Fa. Tektronix, Karlsruhe) ab [18, 19].

In das Gerät ist eine kombinierte Meß- und Bestrahlungsapparatur integriert. Sie besteht aus einem thermostatisierbaren Küvettenhalter, einem kleinen Rührmotor, um die Reaktionslösung bei photochemischen Reaktionen homogen zu halten, einem Filtereinschub und zwei Photoverschlüssen. Die Bestrahlung wird

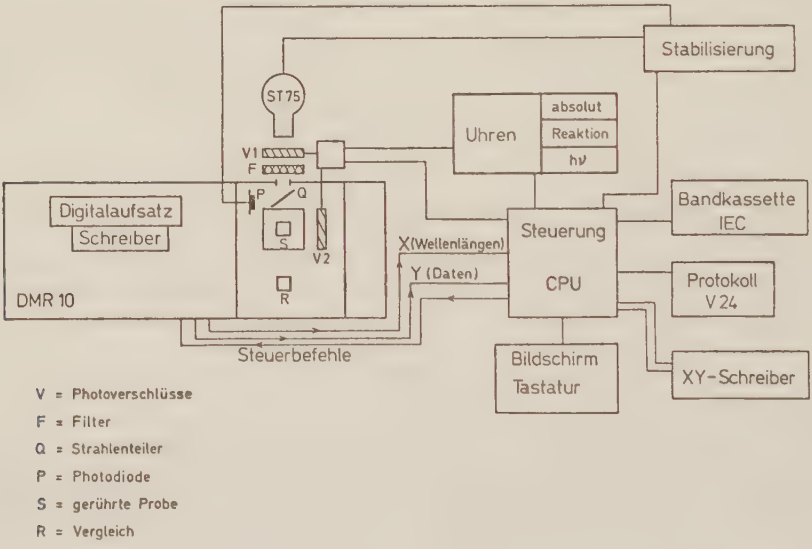


Abb. 3.1: DMR 10, Steuerung, Datenerfassung

mit einer hochstabilisierten Hg-Hochdrucklampe ST 75 (Quarzlampengesellschaft Hanau) durchgeführt, die fest mit dem Spektrometer verbunden und dreidimensional verstellbar ist. Wird die Probe bestrahlt, so muß vermieden werden, daß Streu- oder Fluoreszenzlicht aus der bestrahlten Küvette auf den Photomultiplier fällt. Dazu dienen die beiden Photoverschlüsse, die wechselseitig den Bestrahlungs- bzw. Meßlichtweg öffnen oder schließen. Über einen Strahlenteiler wird ein Bruchteil des Bestrahlungslichtes auf die Photodiode P ausgeblendet. Das Signal kann auf ein Picameter (Fa. Keithley, München) ausgegeben werden und dient zur Kontrolle der Lampenstabilität. Die gesamte Apparatur ist in Abb. 3.1 dargestellt.

3.1.2. Messung mit Umpumpen

Präzise Absorptionsmessungen lassen sich nur im Bereich zwischen 0,2 und 1,5 Extinktionseinheiten durchführen. Da erlaubte Elektronenübergänge Extinktionskoeffizienten zwischen 5000 und 50000 (l/mol cm) haben, muß man sich in 1-cm Küvetten auf Lösungen beschränken, deren Konzentrationen zwischen ca. $1 \cdot 10^{-4}$ und ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l liegen.

3.1.2.1. Kombination Laser-DMR 10

Dagegen benötigt man ca. $1 \cdot 10^{-3}$ molare Lösungen, um einen Farbstofflaser zu betreiben. Will man unter diesen Bedingungen das Reaktionsspektrum mitverfolgen, sind zwei Möglichkeiten denkbar:

a) der Reaktionslösung werden zu ausgewählten Zeitpunkten einige µl entnommen, um den Faktor 20 bzw. 50 verdünnt, und dann im Spektrometer vermessen,

b) die Reaktionslösung wird umgepumpt.

Entscheidet man sich für Lösung a), müssen folgende Nachteile in Betracht gezogen werden:

1.) Das Reaktionsvolumen wird während der Photoreaktion vermindert.
2.) Beim Verdünnen der Lösung können Fehler gemacht werden.
3.) Die Meßküvette muß aus dem Spektrometer herausgenommen und wieder eingesetzt werden, es ist damit zu rechnen, daß die Küvette nicht mehr in der exakt gleichen Position steht: daraus resultieren Meßfehler.

Deshalb wurde die vom Anregungslaser bestrahlte Probe mit einer Umwälzpumpe Typ RPG 400 (Fluid Metering Inc, Oyster Bay) durch die im Spektrometer stehende Quarzküvette (QS 136, Helma) gepumpt. Diese Pumpe wurde vor allem wegen ihrer sehr konstanten Flußrate eingesetzt und in Saugrichtung betrieben, um Blasenbildung in den Küvetten zu vermeiden. Je nach Anregungslaser verwendete man eine 0,02 bzw. 0,05 cm Durchflußküvette, die in einem extra gefertigten Küvettenhalter positioniert war. Die-

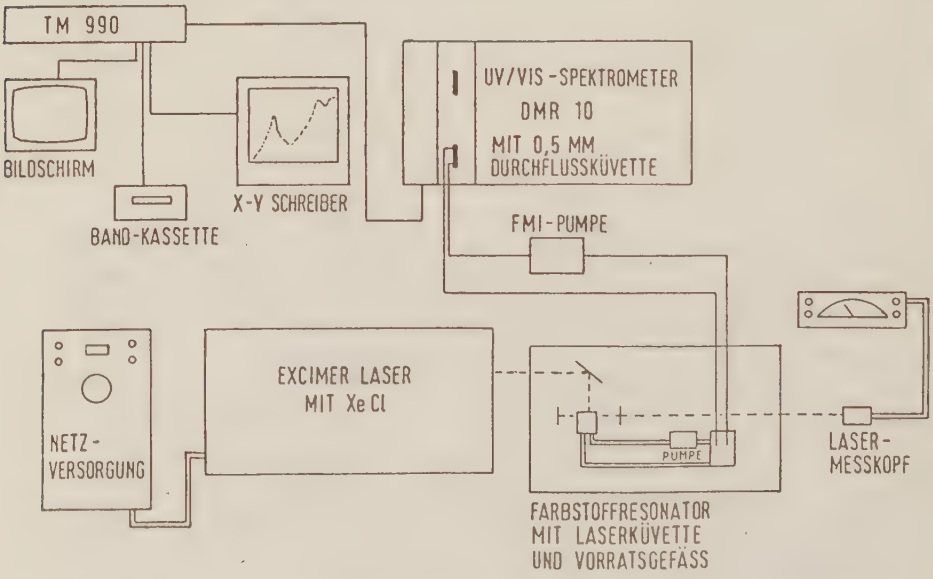


Abb. 3.2. Meß-, Bestrahlungs- und Datenerfassungsapparatur mit Excimerlaser

ser besteht aus einem aus Teflon gefertigten Übergangsstück mit Spannbügel, damit Ein- und Auslaufstutzen der Küvette fest mit den Schläuchen der Umwälzpumpe verbunden werden können. In Abb. 3.2 ist die Anlage mit DMR 10, Excimerlaser und Bolometer zu sehen.

3.1.2.2. DMR 10 mit HBO 500

Die kombinierte Meß- und Bestrahlungsapparatur im DMR 10 ist fest mit einer Quecksilberhochdrucklampe Typ ST 75 verbunden. Will man dagegen stärkere Dauerbestrahlungsquellen wie z. B. eine HBO 500 (Osram, Berlin) verwenden, müssen Lampe und Lampengehäuse ausgetauscht werden. Leider ist es nicht möglich, ein anderes Lampengehäuse fest mit dem Spektrometer zu verbinden, so daß die gesamte Apparatur nur ungenau einjustiert werden kann und dazu noch sehr empfindlich gegen Stöße ist. Zudem muß auf einen weiteren Nachteil hingewiesen werden: stärkere Bestrahlungsquellen strahlen viel Wärme ab, und es erwies sich als problematisch, die Meßküvette direkt zu bestrahlen, da sich das Küvettengehäuse dabei so stark erwärmte, daß eine Dejustierung der Meßoptik des Spektrometers zu befürchten war.

Aus diesem Grund wurde ein anderer Weg gewählt. Die Bestrahlungsapparatur mit Wärmefilter und thermostatiersierbarem Küvettenhalter wurde extern auf einer optischen Bank aufgebaut und die zu untersuchende Lösung mit der oben beschriebenen Umwälzpumpe Typ RPG 400 durch die im Spektrometer stehende Meßküvette gepumpt.

3.2. Fluoreszenzmeßapperatur

Alle Fluoreszenzmessungen wurden an einem modifizierten ZFM4-Fluorimeter (C. Zeiss, Oberkochen), bestehend aus einem PMQ-II-Spektralphotometer und M4-Einfachmonochromator durchgeführt. Als Bestrahlungsquelle diente eine hochstabilisierte Hg-Hochdrucklampe ST 46 (Quarzlampengesellschaft Hanau); die zur Be-

strahlung gewünschten Wellenlängen werden mit geeigneten Interferenzfiltern (UV-Pil, Schott & Gen, Mainz) ausgewählt. Die Probe wird in einem extra gefertigten Küvettengehäuse (Abb. 3.3) bestrahlt, wobei das Fluoreszenzlicht senkrecht zur Bestrahlungsquelle in den Monochromator fällt (Weg F). Das Gehäuse besitzt drei Küvettenpositionen, eine für die Probe, eine für ein Uranylglas als Standard und eine als Vergleich, wenn man die Extinktion der Probe mit einem zweiten Detektionssystem bei der Bestrahlungswellenlänge bestimmen möchte (Weg E). Unter der Probe befindet sich ein Rührmotor, so daß sich die Photofolgeprodukte homogen im Bestrahlungsreaktor, der Küvette, verteilen können. Ein im Strahlengang stehendes Quarzplättchen sorgt dafür, daß ca. 1% des Anregungslichtes auf eine Photodiode (BPW 35, AEG, Frankfurt) fällt; der auftreffende Photostrom kann direkt auf einem Picameter (Keithley, München) abgelesen werden. Man hat so eine gute Kontrolle über Langzeit- und Kurzzeitschwankungen der Bestrahlungsquelle. Das Lampengehäuse, direkt an das Küvettengehäuse angeflanscht, kann in alle drei Richtungen verschoben werden und so optimal auf maximale Lampenintensität einjustiert werden.

Ursprünglich war an den Verstärkerausgang ein Y/t-Schreiber (Fa. Linseis, Selb) gekoppelt, der das I/t-Diagramm aufzeichnete. Um die Meßwerte verarbeiten zu können, wurden sie anschließend an einem graphischen Tablett Typ TEK 4956 eines Tektronix Tischrechners TEK 4051 digitalisiert und auf einer zugehörigen Bandkasetteneinheit TEK 4924 abgespeichert. Zwei Nachteile stellten sich dabei besonders heraus:

a) die Eingabe der Meßwerte war mühselig und zeitaufwendig,

b) hatte die Reaktion einen schnellen Anfangsteil, so erhielt man ungenaue und zu wenige digitalisierte Daten; die Ergebnisse enthielten große Standardabweichungen und waren unbefriedigend.

Aus diesen Gründen sollten die Meßwerte über einen A/D-Wandler direkt auf Floppy oder Band abgespeichert werden. Als erste Möglichkeit bot sich an, das Gerät an die zentrale Datenstation [19, 20] mit TM 990 Mikroprozessor (Texas Instruments,

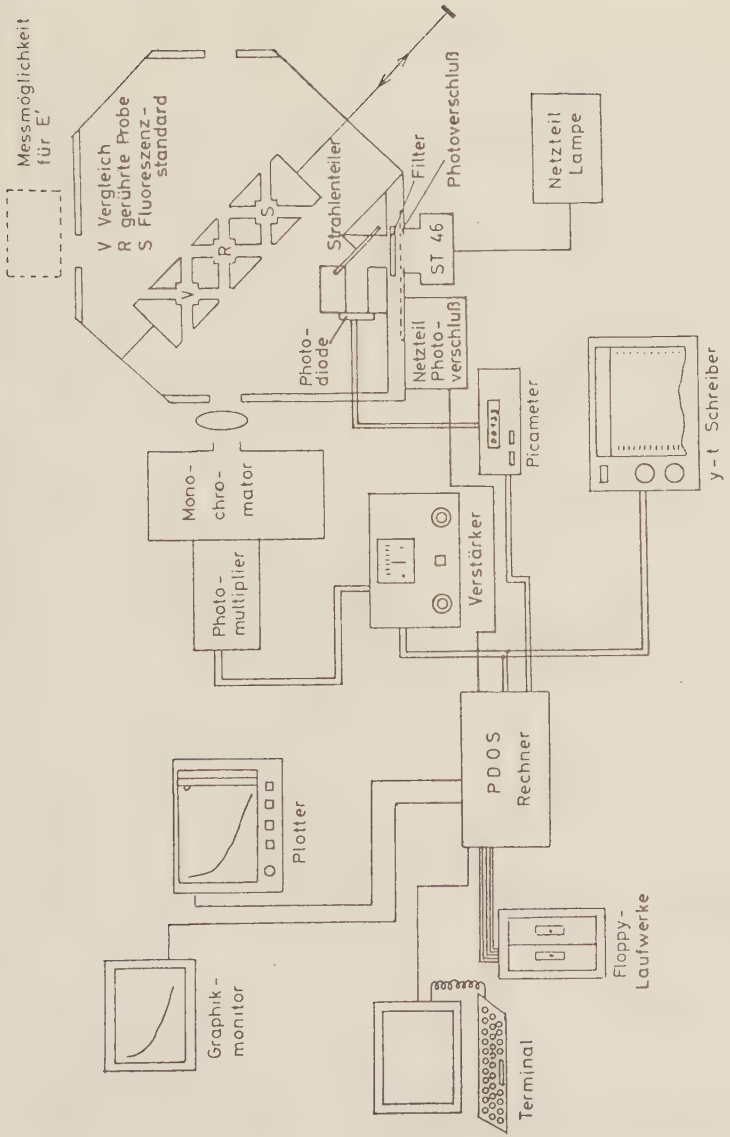


Abb. 3.3: ZFM-Meßapparatur mit PDOS-System zur Datenerfassung und Auswertung

Freising) anzuschließen, an der außer dem Fluorimeter noch

das DMR 10 (registrierendes Spektrometer), DMR 21 (registrierendes Spektrometer) und ein PMQ-II-Spektralphotometer angeschlossen waren. Das gesamte Steuerungsprogramm für alle vier Geräte ist in Assembler geschrieben. Leider war die Steuerungsmöglichkeit für das Fluorimeter nicht besonders geeignet; unabhängig vom Start des Einlesens der Meßwerte mußte der Photoverschluß zu Beginn der Reaktion von Hand geöffnet werden, Meßzeit und Reaktionszeit waren also nicht synchron. Zudem konnten die Meßwerte nur jede Sekunde über den A/D-Wandler in den Rechner gegeben werden.

Da bei fast allen untersuchten Reaktionen ein schneller Anfangsteil zu beobachten war, konnte der erste interessierende Reaktionsschritt nur ungenau ausgewertet werden. Der Programmablauf wurde dahingehend verändert, daß alle 1/2 sek ein Meßwert eingelesen werden konnte, allerdings mußten dabei zwei Nachteile beachtet werden:

a) es konnten während der Reaktion keine anderen Geräte über den Mikroprozessor gesteuert werden,
b) eine prozentuale Zeiterhöhung war nicht möglich, d.h. selbst dann, wenn die Reaktionen zu einem späteren Zeitpunkt langsamer abliefen, mußte alle 1/2 sek ein Meßwert eingelesen werden.

Zudem waren die Modifikationen am Programm oft schwierig und zeitraubend, da der gesamte Programmablauf sehr komplex war und das abgeänderte Programm jedesmal an einem externen Rechner neu assembliert werden mußte.

3.2.1. PDOS-Rechner

Deshalb schien es wünschenswert, das ZFM4-Fluorimeter an einen eigenen Recher anzukoppeln. Das Betriebssystem sollte dabei möglichst folgende Aufgaben erfüllen:

a) Interruptverwaltung, d.h. Möglichkeit, auf Anforderung externer Geräte mit Prioritätensteuerung zu reagieren,
b) Echtzeitsteuerung,
c) Multiuser-, Multitaskingsystem,

d) leistungsfähiger Assembler und
e) verschiedene Hochsprachen wie BASIC, Pascal oder Forth.

Diese Punkte wurden durch das PDOS-Betriebssystem der Fa. Eyring Research Institute (Provo, USA) erfüllt. Dieses Multiuser- und Multitaskingsystem ist für Echtzeitsteuerung ausgelegt und speziell für die 16-Bit Mikroprozessoren der Serien MC 68000 (Motorola) und TM 990 (Texas Instruments) entwickelt worden. Da die Stuktur und Hierachie der TM 990-Familie durch die Programme zur Steuerung der Spektralphotometer hinreichend bekannt waren, ist dieses als Entwicklungssystem für wissenschaftliche, kaufmännische und industrielle Anwendungen entstandene System besonders geeignet.

Eines der Vorteile ist sein konsequent modularer Aufbau. Wie in Abb. 3.4 zu sehen, besteht das System aus sechs unabhängigen

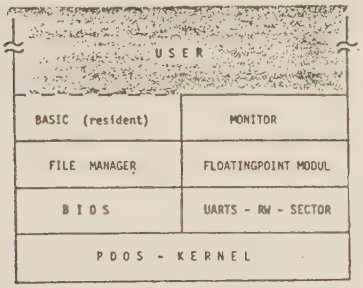


Abb. 3.4:
Aufbau des PDOS-Betriebssystems aus sechs Modulen

Modulen, die zusammen 24 KByte Speicherplatz beanspruchen. Der PDOS-Kernel bildet den Systemkern mit optimaler Anpassung an den jeweiligen Prozessortyp. Zusammen mit den sogenannten Execute-Modul, bestehend aus BIOS (Basis I/O-System) und dem Carts-RW-Sektor-Routinen ist schon ein "stand-alone"-Betrieb möglich. Durch Monitor und Dateiverwaltung (Filemanager) hat man ein komfortables Betriebssystem, das für rechenintensive Problemstellungen durch ein Fließkommamodul (Floating point) erweitert werden kann. Für BASIC-Anwendungen steht zusätzlich noch ein BASIC-Interpreter zur Verfügung. Insgesamt können die Eigenschaften des Systems stichwortartig wie folgt zusam-

mengefaßt werden [21]:

a) Echtzeitsteuerung,
b) Parallelbetrieb mehrerer Benutzer (Multiuser),
c) Möglichkeit, verschiedene Benutzerprogramme gleichzeitig ablaufen zu lassen (Multitasking),
d) Kommunikation und Synchronisation zwischen einzelnen Tasks,
e) Ereignisverwaltung,
f) Memory-mapped oder paged erweiterte Speicherplätze,
g) sequentieller, zufälliger und zwischen Benutzern geteilter Zugriff auf Speicherdateien,
h) Hardwareunabhängigkeit,
i) Fließkommaunterstützung,
j) Stand-alone-Betrieb.

Das System ist bis auf 256 KByte Kernspeicher ausbaubar, Datenabspeicherung sind auf 5 1/4 Zoll, 8 Zoll Laufwerken oder auf Winchester möglich. Als Anschluß für Peripheriegeräte wie Plotter und Drucker oder zur Datenübertragung und Rechnerkopplung stehen die gängigen Schnittstellen zur Verfügung (V 24, Centronics und IEC-Bus).

3.2.2. Steuerung des ZFM4

Das ZFM4-System konnte nun einfach über einen AD-Wandler an den Rechner mit dem PDOS-Betriebssystem [22] angeschlossen werden. Folgende Bedingungen sollten dabei erfüllt werden:

a) Aufnahme eines Meßwertes alle 1/10 sek,
b) prozentuale Zeiterhöhung während der Messung,
c) zusätzliche Messung der Lampenintensität,
d) Steuerung des Photoverschlusses,
e) Abspeichern und Weiterverarbeitung der Daten,
f) Möglichkeiten, Reaktionszeit, prozentuale Zeiterhöhung während der Reaktion zu verändern.

Die Hochsprache BASIC erwies sich als schnell genug, ein Programm zu entwickeln, das alle diese Voraussetzungen erfüllte. Zudem bestand die Möglichkeit, sehr schnelle, zeitkritische

Programmteile im BASIC-Programm über Assemblerroutinen aufzurufen.

Sinnvoll unterstützt wird das Datenerfassungssystem durch ein leistungsfähiges, hochauflösendes graphisches System. Die Meßwerte können sowohl auf einem Graphikmonitor als auch auf Plotter dargestellt werden; auf Grund der Geschwindigkeit des Betriebssystems und der Kombination von BASIC und Assembler laufen die Auswerteprogramme sehr schnell; Daten und Meßergebnisse sind deshalb ohne Zeitaufwand und präzise auf Plotter oder Graphikmonitor darstellbar. Die gesamte Meßapparatur wird in Abb. 3.3 dargestellt.

3.3. OMA-System

Fluoreszenzreaktionsspektren können konventionell an einem registrierenden Fluorimeter aufgenommen werden. Zeigen Farbstoffe, wie z.B. Stilben-1, während der Bestrahlung eine schnelle Anfangsreaktion, so ist es nicht möglich, die diesem Spektrum entnommenen I/t-Diagramme zur Berechnung von photochemischen Quantenausbeuten zu benutzen, denn die Registrierung eines Fluoreszenzspektrum dauert zu lange [23].

Benutzt man hingegen ein schnelles Detektionssystem wie ein OMA (optischer Vielkanalanalysator, Fa. Princeton Applied Research, USA) [24], so ist man in der Lage, in sehr kurzen zeitlichen Abständen Reaktionsspektren zu erfassen [25, 26]. Von ausgewählten Wellenlängen kann man hinterher I_{α}^{F}/t-Diagramme berechnen und daraus, hat man genügend Datenpunkte, die photochemischen Quantenausbeuten erhalten.

Das Fluoreszenzlicht trifft dabei auf einen Polychromator (M 25 Gitterspektrometer Jobin Yvon), wird dort spektral zerlegt und fällt auf ein "Elektromultiplier Target", auch Vidicon genannt. Dieses Target ist eine spalten- und zeilenweise Aneinanderreihung von ca. 500 mal 400 Photodioden. Jeder Punkt entspricht einem lichtempfindlichen Element (Abb. 3.5). In

3.6 ist eine Anzahl dieser Elemente vergrößert herausgezeich-

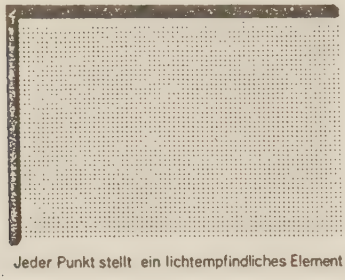
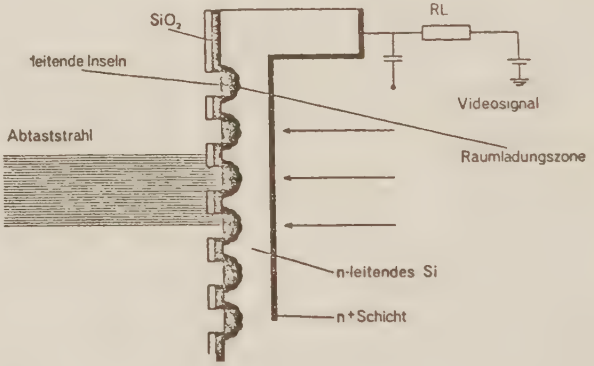


Abb. 3.5:
Ausschnitt eines Multidiodentargets

net. Von rechts fallen Licht oder Elektronen auf die photoempfindliche Schicht und entladen die SiO_2-Dioden entsprechend der Lichtintensität. Zum Lesen und erneuten Aufladen wird ein

Abb. 3.6:
Si-Multidiodentarget



Elektronenstrahl über das Target geführt. Die Größe des Ladestroms ist ein Maß für das auffallende Licht. Nach 32,8 ms sind alle 500 Kanäle gelesen und der Elektronenstrahl wird zum Ausgangspunkt zurückgeführt.

Als Anregungsquelle diente die 365 nm Linie einer Quecksilberhochdrucklampe ST 48. Die Reaktionslösung befand sich in einem Küvettenhalter mit Rührer. Zwischen Farbstoffküvette und Lampe war ein Photoverschluß angebracht, so daß Dunkelstrommessungen zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses möglich waren. Das Fluoreszenzlicht wurde während der Messung senkrecht

zur Anregungsquelle detektiert. Sowohl Steuerung als auch Datenerfassung und Abspeicherung der Meßdaten auf einer Magnetbandeinheit (TEK 4924) erfolgen über einen TM 990 Mikropro-

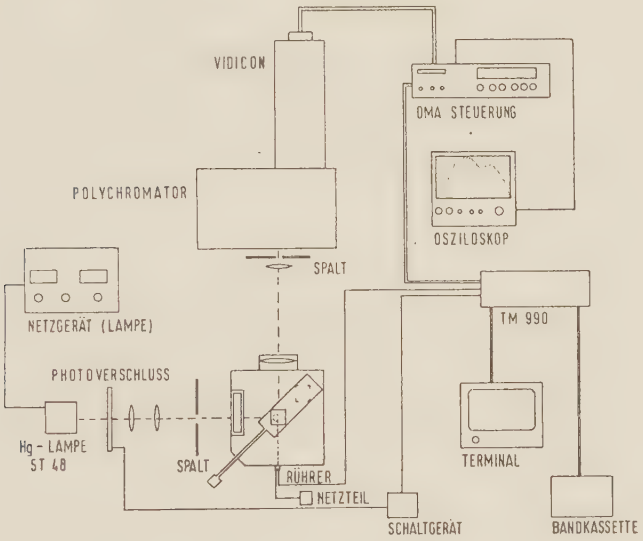


Abb. 3.7. Meß- und Datenerfassungsapparatur mit OMA

zessor, der in Assembler programmiert ist [25]. Die verschiedenen frei programmierbaren Interrupts des TM 990 steuern und kontrollieren die Messung. Die schnelle Übergabe der Datenbytes aus dem OMA in den Speicher des Mikroprozessors erfolgt über IEC-Bus mittels memory-mapped I/O [27]; dies stellt eine häufig benutzte Möglichkeit dar, Daten mit Peripheriegeräten schnell auszutauschen. Hierbei wird die Ein- und Ausgabe softwaremäßig bei entsprechender Verdrahtung des Adress- und Datenbusses wie ein Speicherzugriff behandelt. Je Spektrum wurden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses 15 Meßzyklen à 32,8 msek aufgenommen, was einer Gesamtmeßdauer von 1/2 sek entspricht; trotzdem mußten die Originalmeßdaten zur weiteren Auswertung nach einem Splaus-Algorithmus [28, 29] ge-

glättet werden. Das Meßsystem mit Fluoreszenzgehäuse und OMA-sytem ist in Abb. 3.7 dargestellt.

3.4. Laser

Für die Untersuchungen der Farbstoffe standen 2 verschiedene Pumplaser zur Verfügung, ein N_2-Laser Spectroscan 10 (Fa. Molectron, USA) und ein Excimerlaser EMG 101 mit Farbstoff-resonator FL 2000 (beide Lambda-Physik, Göttingen).

3.4.1. Stickstofflaser

In einer Spezialküvette mit 2,8 ml Volumen, die kräftig gerührt wird, wird die Farbstofflösung mit Pumplicht von 337,1 nm angeregt. Der Stickstofflaser hat eine Pulsbreite von 9 ns und eine mittlere Ausgangsleistung von 50 mW. Bei allen Versuchen betrug die Pulsfrequenz des Lasers 30,5 Hz und wurde über das Frame-Blank [30] des OMA-Systems getriggert. Dieses Signal synchronisiert alle Operationen des OMA-Systems und gibt an, daß der Elektronenstrahl das Target abgetastet hat und ein neuer Meßzyklus beginnt; damit ist sichergestellt, daß Laserpuls und Meßzyklus des Vielkanalanalysators immer zeitlich richtig aufeinander fallen.

Ein Teil des emittierten Laserlichtes wird an einen Quarzglas reflektiert und fällt im 90°-Winkel auf den Polychromator des OMA; das Signal wird nochmals durch einen Spalt, der nur wenige Millimeter breit ist und direkt vor dem Dispersionselement steht, abgeschwächt. Das emittierte Laserlicht fällt auf ca. 25 Kanäle des Elektronentargets und besitzt, rechnet man mit einer Auflösung von 0,15 nm pro Kanal, eine Halbwertsbreite von 1 nm. Bei den Messungen wurde über die gesamte Intensität des Peaks aufsummiert, d.h. über ca. 25 Kanäle. Um die Schwankungen besser ausgleichen zu können, wurden pro Messung 30 Blitze aufintegriert d.h.

$$I = \sum_{m=1}^{30} \left(\sum_{k=1}^{k=25} \text{Counts} \right)$$

3.4.2. Excimerlaser

Der Excimerlaser wurde mit einer Gasfüllung von 60 mbar Xe, 80 mbar He/HCl-Gemisch und 1150 mbar Ar betrieben; er liefert damit Laserlicht bei 308 nm mit einer mittleren Ausgangsleistung von 4 W und besitzt eine Pulsbreite von 10 ns.

Das Pumplicht gelangt in den Farbstoffresonator FL 2000 und wird dort im Verhältnis 10 zu 90 aufgeteilt. 10 Prozent der Pumpenergie fallen auf die Resonatorküvette; hier kann durch ein Gitter und ein Etalon Licht beliebiger Wellenlänge innerhalb des Fluoreszenzspektrums eines organischen Farbstoffes zum Lasen angeregt werden. Die restlichen 90 Prozent gelangen in den Verstärkerteil, in dem durch das Pumplicht Superfluoreszenz erzeugt und das aus der Resonatorküvette stammende Laserlicht durch stimulierte Emission verstärkt wird.

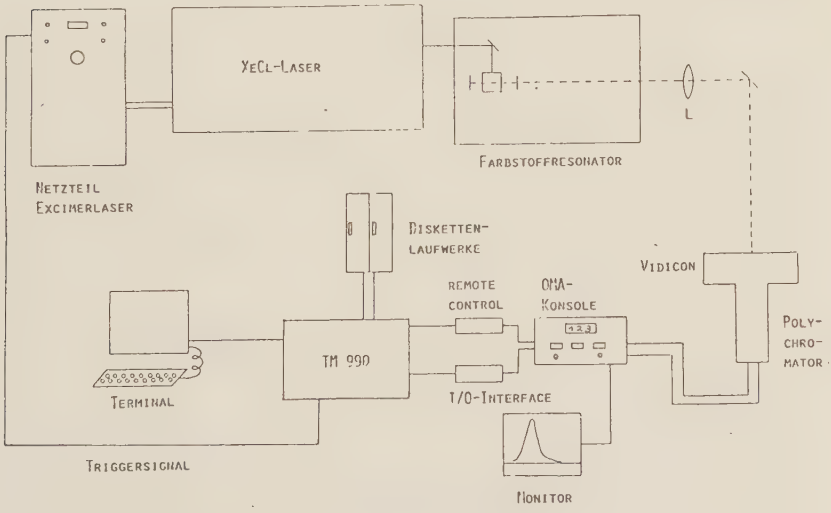


Abb. 3.8: Excimerlaser in Meßanordnung mit OMA

Das emittierte Laserlicht fällt, über ein Quarzplättchen reflektiert und durch einen Spalt abgeschwächt, auf das OMA-System, das mit dem Farbstoffresonator über eine optische Makrobank (Spindler und Hoyer, Göttingen) fest verbunden ist. Bei den Messungen wurde der Laser über das Frameblank des OMA mit 15,3 Hz getriggert, da das Thyratron des Anregungslasers bei einer Pulsfrequenz von 30,5 Hz zu starke Schwankugen zeigte. Anstelle des OMA konnte die Intensität des Laserpulses mit einem Bolometer (Laser Instrumentation, Model 142, Chertsey, England) detektiert werden, welches mit einer Spezialhalterung auf der optischen Bank direkt an der Austrittsöffnung des Farbstoffresonators angebracht werden konnte.

Die Meßanordnung Excimerlaser und OMA ist in Abb. 3.8 graphisch dargestellt.

4. Experimenteller Teil

4.1. Photoreaktion des Tricyclotetradecadiendions

Tricyclotetradecadiendion wurde in der kombinierten Meß- und Bestrahlungsapparatur mit Licht der Wellenlänge λ = 404 nm und 436 nm in n-Hexan bestrahlt. Die Meßwerte ausgewählter Wellenlängen wurden digital über den TM 990 Mikroprozessor aufgenommen und anschließend an einem Tischrechner Tektronix 4051 ausgewertet [31].

4.2 Photoreaktion des Phenylindens

4.2.1. Messung in Absorption

Das Reaktionsspektrum, digital aufgenommen in methanolischer Lösung mit der kombinierten Meß- und Bestrahlungsapparatur am DMR 10, zeigt ein Edukt, dessen Absorptionsspektrum demjenigen des Stilbens recht ähnlich ist. Der Farbstoffe wurde bei λ = 313 nm mit einer Quecksilberhochdrucklampe Typ ST 75 (Quarzlampengesellschaft Hanau) bestrahlt.

Da eine Photoisomerisierung ausgeschlossen werden kann - die Doppelbindung ist fest im Fünfring fixiert - ist es möglich, die Reaktion nach dem Formalismus $A \xrightarrow{h\cdot\nu} B$ auszuwerten. Die Reaktionskonstanten wurden nach der Methode der formalen Integration [6] berechnet und daraus nach Gl. (2.11) die photochemische Quantenausbeute bestimmt.

4.2.2. Fluoreszenzmessungen

Da das Edukt fluoresziert, können fluoreszenzspektroskopische Methoden zur Bestimmung der photochemischen Quantenausbeuten angewendet werden. Der Farbstoff wurde sowohl bei 313 nm als auch bei 334 nm bestrahlt und, da es sich um eine irreversible Photoreaktion handelt, nach dem Formalismus $A \overset{F\cdot h\cdot\nu}{\rightarrow} B$ (Gl. 2.20) ausgewertet. Leider war die Messung bei der Bestrahlungwellen-

länge 334 nm mit einem sehr großen Fehler behaftet, da diese Quecksilberlinie nur sehr wenig Intensität besitzt. Es mußte deshalb eine sehr hohe Verstärkerstufe am Photomultiplier gewählt werden, so daß ein sehr ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis die Messung verfälschte.

Um die Fluoreszenzquantenausbeute mit derjenigen des Stilben-1 vergleichen zu können, wurden Lösungen beider Moleküle mit gleicher Extinktion (E' = 0,02) mit λ = 313 nm angeregt und die Intensität der Fluoreszenzbanden relativ zueinander bestimmt. Da die Fluoreszenzquantenausbeute des Stilben-1 in methanolischer Lösung bekannt ist [18], konnte diejenige des Phenylindens auf diese Weise abgeschätzt werden.

4.2.3. Messungen am Excimerlaser

Am Excimerlaser wurde der Farbstoff auf seine Lasereigenschaften untersucht. Er zeigt in methanolischer Lösung nur eine sehr schwache Laserleistung im Bereich zwischen 350 und 360 nm und scheint deshalb als Laserfarbstoff nicht geeignet zu sein.

4.3. Untersuchungen in Absorption am Furan-1

Bei den Versuchen, ein Reaktionsspektrum von Furan-1, einem Laserfarbstoff, der im blauen Bereich des Spektrums Laseraktion zeigt, mit der kombinierten Meß- und Bestrahlungsapparatur aufzunehmen, ergab sich, daß eine Quecksilberlampe vom Typ ST 75 (Quarzlampengesellschaft Hanau) zu schwach war, um die Reaktion in weniger als 4 Wochen bis zu Ende zu verfolgen. Deshalb wurde eine HBO 500 (Osram, Berlin) als Bestrahlungsquelle benutzt. Durch externe Bestrahlung, Pumpe, Schläuche und Meßküvette wurde das Reaktionsvolumen zwar fast verdoppelt, aber trotzdem konnte die Photoreaktion schneller verfolgt werden. Sowohl als Bestrahlungs- als auch als Meßküvette wurden 1-cm Quarzküvetten (QS 110, Hellma) verwendet; Spezialstopfen, aus Teflon von der Werkstatt angefertigt, sorgten dafür, daß

die Verbindungsschläuche fest und luftdicht mit den Küvetten verbunden waren. Die Reaktion wurde in wässriger Lösung bei der Bestrahlungswellenlänge λ = 365 nm durchgeführt.

4.4. Der Laserfarbstoff Stilben-1

4.4.1. Messungen in Absorption mit Umpumpen

4.4.1.1. Anregung mit Laser

Das Reaktionsspektrum des Laserfarbstoffes Stilben-1 wurde unter den Bedingungen, unter denen er Laseraktion zeigt, verfolgt.

Diese Untersuchungen wurden sowohl mit einem Stickstofflaser (Fa. Molectron, USA) als auch mit einem Excimerlaser (Fa. Lambda Physik, Göttingen) durchgeführt. Im Stickstofflaser betrug die Extinktion bei der Bestrahlungswellenlänge 50 Extinktionseinheiten, d.h. der Farbstoff hatte eine Konzentration von $1{,}35 \cdot 10^{-3}$ mol/l; im Excimerlaser war sie 20 Extinktionseinheiten bei der Bestrahlungswellenlänge, was einer Konzentration von $9{,}09 \cdot 10^{-4}$ entspricht. Beide Experimente wurden in ethylenglykolischer Lösung durchgeführt.

Als erstes wurde Stilben-1 in Ethylenglykol am Stickstofflaser gemessen. Die Bestrahlungswellenlänge betrug 337 nm, der Laserpeak des Farbstoffes wurde in einem OMA-System detektiert, die Änderung des Absorptionsspektrums am DMR 10 in einer 0,02 cm Durchflußküvette registriert. Sowohl das OMA-System, als auch das Spektrometer wurden von Mikroprozessoren Typ TM 990 (Texas Instruments) gesteuert [18, 25, 32], die miteinander gekoppelt waren.

Dieses Experiment wurde in ähnlicher Weise an einem leistungsstärkeren Excimerlaser wiederholt, der mit XeCl betrieben wird. Die Extinktion bei der Bestrahlungwellenlänge (308 nm) betrug dieses Mal 20 Extinktionseinheiten, die Durchflußküvette hatte einen Lichtweg von 0,05 cm. Der Laserpeak wurde nicht auf einem OMA-System detektiert, sondern ein Bolometer von Laser Instrumentation (Chertsey, England) war am Austritt des Laserstrahls aus dem Farbstoffresonators angebracht, um die Abnahme der Energie des Laserfarbstoffes zu verfolgen. Die Reaktion konnte leider nicht bis zu Ende verfolgt werden, da

die Gasfüllung des Excimerlasers dazu nicht ausreichend war, und deshalb nach ca. $1 \cdot 10^6$ Blitzen die Reaktion abgebrochen wurde. Soweit die Reaktion verfolgt wurde, verlief sie genauso wie bei Bestrahlung mit dem schwächeren Stickstofflaser.

4.4.1.2. Anregung mit HBO 500

Bisher waren Reaktionsspektren von Stilben-1 in verdünnter ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und unter Laserbedingungen in konzentrierter ca. $1 \cdot 10^{-3}$-molarer Lösung aufgenommen worden. Um zu erfahren, ob eine konzentrierte Stilben-1-Lösung unter Dauerbestrahlung mit einer starken Lampe einen anderen Reaktionsweg zeigt, wurde eine ca. $1 \cdot 10^{-4}$-molare Lösung untersucht; als Bestrahlungsquelle wurde die Quecksilberlinie λ = 365 nm einer Hg-Hochdrucklampe HBO 500 verwendet. Die ethylenglykolische Lösung wurde in der gleichen Anordnung wie Furan-1 untersucht. Um die Absorptionsänderungen verfolgen zu können, mußte eine 0,1 cm Durchflußküvette gewählt werden. Das aufgezeichnete Reaktionsspektrum zeigte keine Änderung im Vergleich zu den bei höherer und niedriger Konzentration registrierten Reaktionsspektren.

4.4.2. Beobachtungen zum Mechanismus der Reaktion

4.4.2.1. Experimente mit ST 75

In der kombinierten Meß- und Bestrahlungsapparatur wurde die wässrige Lösung des Farbstoffs mit Licht der Wellenlänge λ = 365 nm bzw. 333 nm bestrahlt und das Spektrum digital aufgenommen; die Reaktion wurde abgebrochen, als der photostationäre Zustand erreicht war. Dies war einfach zu erkennen, da sich nun, im Gegensatz zum Anfangsteil der Reaktion, nach kurzen Bestrahlungsintervallen keine signifikanten Änderungen der Meßwerte mehr ergaben. Durch Wechsel des Interferenzfilters (365/334 gegen 254) startet man die Reaktion neu. Die Absorptionsbande im kurzwelligen Bereich nahm dabei wieder

ab und diejenige im Bereich zwischen 300 nm und 370 nm stieg an.

4.4.2.2. Experimente mit dem Laser

Bringt man nun eine konzentrierte Stilben-1-Lösung mit dem Excimerlaser bei 308 nm oder mit dem Stickstofflaser bei 337 nm zur Laseraktion, so muß es möglich sein, das dabei entstehende cis-Produkt durch Bestrahlung im kürzerwelligen Bereich wieder in die trans-Verbindung zurückzuverwandeln. Dazu wurde folgendes Experiment gemacht:
Stilben-1 wurde im Excimerlaser unter Laserbedingungen bestrahlt und die Reaktionslösung wie oben beschrieben umgepumpt. Wiederum wurde die Reaktion dann abgebrochen, als sich die Extinktion während kurzer Bestrahlungsintervalle nicht mehr änderte. Nun wurde der Farbstoff mit der stärksten zur Verfügung stehenden Bestrahlungsquelle, der HBO 500 rückbestrahlt und die Reaktion im UV-Vis-Spektrometer durch Umpumpen verfolgt. Wie aus den vorherigen Experimenten zu erwarten war, beobachtet man eine Annäherung des Absorptionsspektrums an das Ausgangsspektrum. Gleichzeitig wurde während der Reaktion die Laserleistung auf einem Powermeter mitverfolgt. Durch Rückbestrahlung mit der Quecksilberlampe bei 254 nm konnte wiederum eine Erhöhung der Laserleistung beobachtet werden.

4.4.3. Trennungsversuche

Erste Versuche, Stilben-1 aufzutrennen mit dem Ziel, das cis-Isomere zu isolieren und seine Extinktionskoeffizienten zu berechnen wurden mit der Dünnschichtchromatographie unternommen. Die Farbstofflösungen wurden bestrahlt und ihre Extinktionsänderung im UV-Vis-Spektrometer verfolgt. Da bekannt ist, daß anfangs große Extinktionsänderungen innerhalb kurzer Bestrahlungsintervalle erfolgten, danach aber längere Bestrahlungszeiten benötigt werden, bis sich weitere signifikante Änderungen ergeben, wurde der Farbstoff solange bestrahlt, bis

dieser erste schnelle Teil der Reaktion abgelaufen war. Das Molekül hatte nun den photostationären Zustand erreicht und es mußten sowohl trans-Stilben-1 als auch cis-Stilben-1, sowie teilweise schon weitere Photofolgeprodukte im Reaktionsgemisch vorliegen.

Alle Lösungen waren in methanolischer Lösung bestrahlt worden. Die Reaktionsgemische wurden nun auf mit SiO_2 und mit Al_2O_3 beschichtete Dünschichtplatten aufgetragen. Als Kontrollsubstanz wurde immer unbestrahltes Stilben-1 aufgetragen. Es wurde nun versucht, die Trennung in einer Reihe unterschiedlich polarer Lösungsmittel wie Wasser, Alkohle, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Ester und gesättigten Kohlenwasserstoffe, sowie in binären und ternären Gemischen durchzuführen, aber eine Auftrennung in zwei oder mehrere Substanzpunkte konnte nicht erreicht werden. In einigen binären Acetonitil-Ester- und Acetonitril-Alkohol-Gemischen konnten verbreiterte Substanzpunkte identifiziert werden. Aber offensichtlich sind die Trennleistungen normaler Dünnschichtplatten zu gering, um diese in ihren Eigenschaften recht ähnlichen Stereoisomeren zu trennen. In der Zwischenzeit gelang es jedoch, auf einer HPLC-Anlage die Isomeren mit einer RP 18 Säule zu trennen [33].

4.4.4. Fluoreszenzmessungen zur Bestimmung der photochemischen Quantenausbeuten

4.4.4.1. ZFM 4

4.4.4.1.1. normale Lösungsmittel

Alle Fluoreszenzmessungen zur Berechnung photochemischer Quantenausbeuten wurden an der in Kap. 3.2 beschriebenen rechnergesteuerten Apparatur durchgeführt. Stilben-1 wurde in den drei unterschiedlichen Lösungsmitteln Wasser, Methanol und Ethylenglykol bei den drei Quecksilberlinien λ = 365 nm, 334 nm und 313 nm untersucht. Als Beobachtungswellenlängen wurden sowohl das Maximum der Fluoreszenzintensität als auch verschiedene Wellenlängen in den Flanken der Fluoreszenzbanden verwendet. Innerhalb des experimentellen Fehlers erhielt man bei gleichen Lösungsmitteln dieselben partiellen photochemischen Quantenausbeuten. Die zur Berechnung notwendigen Extinktionskoeffizienten wurden (34) entnommen.

4.4.4.1.2. Messungen unter O_2-Ausschluß

Sauerstoff spielt bei vielen Photoreaktionen eine wichtige Rolle. Im Grundzustand befinden sich die Sauerstoffmoleküle im Triplettniveau. Die beiden niedrigsten Anregungszustände des Sauerstoffs sind Singulettzustände, sie liegen 94,1 und 154,1 KJ/mol über dem Grundzustand. Entsprechend der sehr geringen Anregungsenergie zwischen diesem $^3\Sigma$ und den $^1\Delta$- bzw. $^1\Sigma$-Zuständen im freien Sauerstoffmolekül vermögen schon Kollisionen mit photochemisch angeregten Molekülen Spinnumkehr und damit Besetzung dieser angeregten Zustände zu bewirken.

Sauerstoff ist deshalb ein sehr effektiver Löscher des ersten angeregten Singulett- und auch des ersten angeregten Triplettzustandes von organischen Molekülen. Abgesehen von wenigen Ausnahmen liegt die Geschwindigkeitskonstante des Löschens in der Größenordnung der Diffusionsgeschwindigkeit. Zum anderen

kann Sauerstoff auch Photooxidationen auslösen, die entweder direkt oder über sogenannte Sensibilisatoren ablaufen. Im ersten Fall reagiert das Molekül direkt mit Sauerstoff; bestens bekannt sind Photooxidationen von Farbstoffen wie Eosin und einigen Anthrachinonderivaten. Im anderen Fall reagiert das O_2-Molekül mit einem Sensibilisator, bei dem als Primärschritt entweder das Substrat oder der Sauerstoff mit dem angeregten Sensibilisator reagiert. Diese sogenannte sensibilisierte Photoreaktion tritt wesentlich häufiger auf.

Um den Einfluß von Sauerstoff auf die partielle photochemische Quantenausbeute des ersten Teilschrittes zu untersuchen, wurde Stilben-1 in verschiedenen Lösungsmitteln, die erst mit Ultraschall entgast und anschließend durch Einleitung mit Stickstoff sauerstoffarm gemacht wurden, mit 365 nm bestrahlt. Am Fluorimeter wurde die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet und die photochemischen Quantenausbeuten für den ersten Teilschritt der Reaktion nach Gl. 2.33 bestimmt.

4.4.4.1.3. Messungen in binären Gemischen

Es schien interssant, ob nun ein direkter Zusammenhang zwischen Viskosität und photochemischer Quantenausbeute besteht. Deshalb wurde versucht, Stilben-1 in verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen. Es wurden unpolare Lösungsmittel wie n-Hexan, Cyclohexan, polare wie Propanol, Ethanol, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie CCl_4 oder $CHCl_3$ ausgewählt, doch leider war es nicht möglich, den Farbstoff in den gewünschten Konzentrationen von ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l zu lösen. Ansäuern des Lösungsmittels, um aus dem Kaliumsalz die freie Säure des Farbstoffmoleküls zu erhalten, führte ebenfalls nicht zum Erfolg; in chlorierten Kohlenwasserstoffen wurde eine starke Veränderung des Absorptionsspektrums beobachtet, was auf eine chemische Reaktion schließen läßt.

Deshalb wurden verschiedene MeOH/H_2O-Gemische untersucht, da hierbei

a) keine Schwierigkeiten bei der Herstellung von geeigneten Farbstofflösungen zu erwarten waren und
b) genaue Daten [35] über Viskosität der verschiedenen Lösungsmittelgemische zu erhalten waren.

Leider konnte hierbei kein direkter Zusammenhang zwischen Viskosität und photochemischer Quantenausbeute festgestellt werden.

4.4.4.2. Messungen am OMA-System

Am OMA-System wurden Fluoreszenzreaktionsspektren bei der Bestrahlungswellenlänge λ = 365 nm aufgenommen. Abb. 4.1 zeigt den Anfangsteil eines mit dem Splaus-Algorithmus geglätteten Reaktionsspektrums, aus dem bei ausgewählten Wellenlängen I_λ^F/t-Diagramme erstellt wurden. Über diese Diagramme konnten die photochemischen Quantenausbeuten der ersten Teilreaktion nach der Methode der formalen Integration berechnet werden (Abb. 4.2).

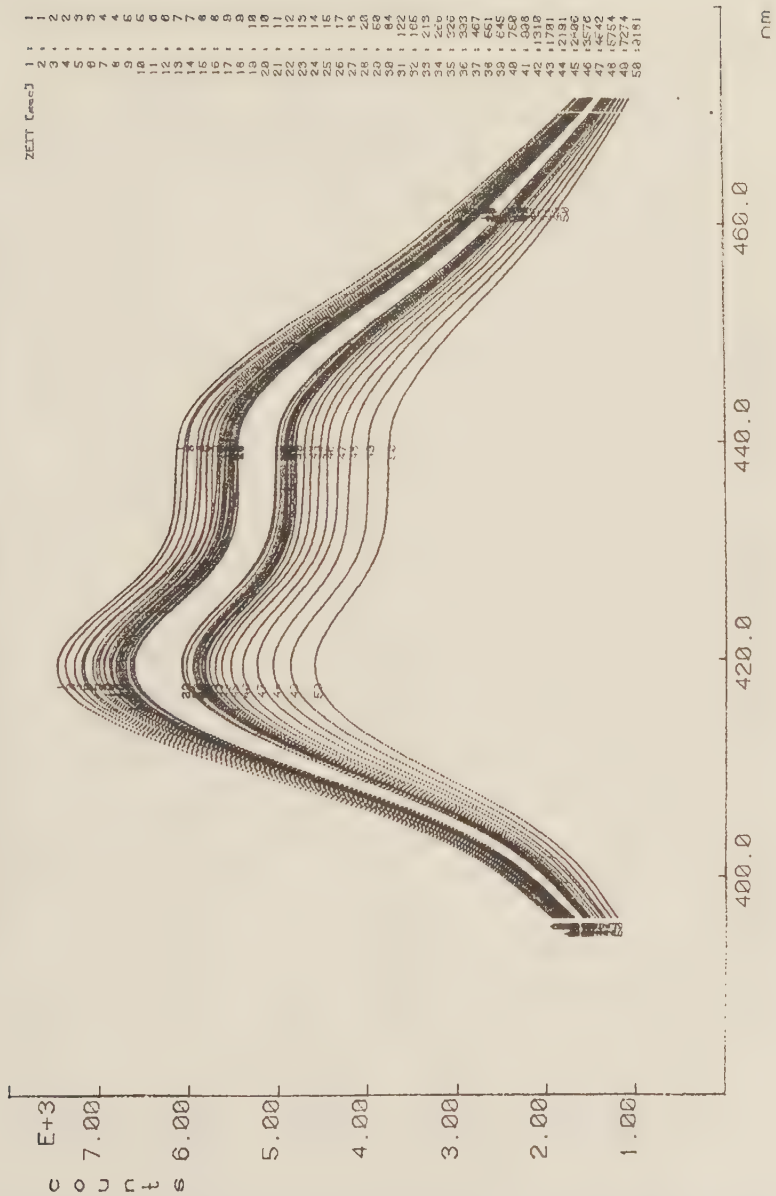


Abb. 4.1: Reaktionsspektrum von Stilben-1, geglättet mit einem Splaus-Algorithmus, bestrahlt bei λ = 365 nm

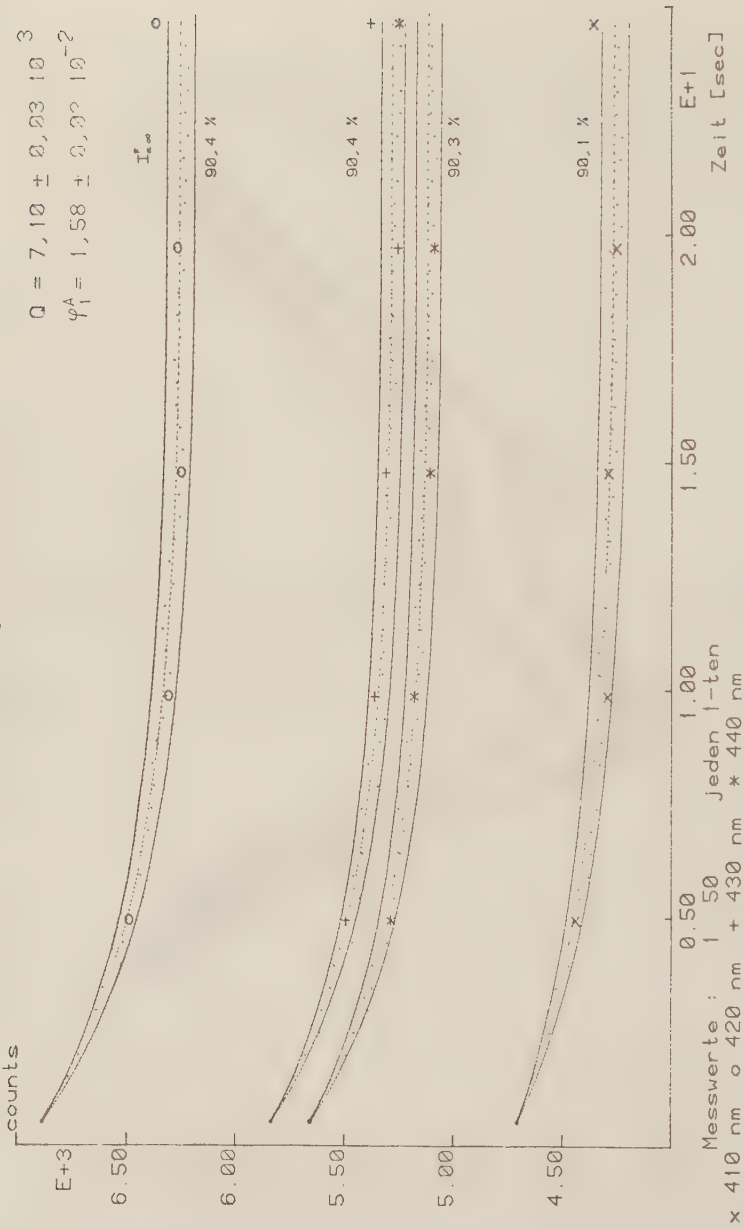


Abb. 4.2: Intensitäts-Zeit-Diagramm mit Rücksimulation nach Runge-Kutta

4.4.5. Untersuchungen in Tensiden

Ein Teil der Untersuchungen zum Stilben-1 und Furan-1 wurde in mizellaren Systemen durchgeführt. Deshalb soll an dieser Stelle kurz auf diese Systeme eingegangen werden.

4.4.5.1. Tenside

Tenside entstehen aus ambiphilen Molekülen, die begrenzte hydrophile und hydrophobe Teile im Molekül enthalten. Abhängig von der chemischen Struktur unterscheidet man zwischen anionischen, kationischen, neutralen und auch zwitterionischen Tensiden. Der größere polare Teil kann stark in der Kettenlänge variieren, aus gesättigten oder ungesättigten Doppelbindungen, aus einer oder mehreren unpolaren Ketten bestehen.

Über einen kleinen Konzentrationsbereich ist eine plötzliche Änderung der physikalischen Eigenschaften dieser Tenside zu beobachten. Die plötzliche Änderung erklärt sich mit der Bildung von Molekülaggregaten, die allgemein Mizellen genannt werden; der Übergangspunkt wird kritische Mizellenkonzentration (cmc) genannt und kann mit verschiedenen physikalischen Methoden nachgewiesen werden [37], wobei die bekanntesten die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit, der Oberflächenspannung oder der Löslichkeit einer hydrophoben Substanz sind; modernere Methoden bedienen sich der Positronen- oder Elektronenlöschung [38].

Die cmc-Werte sind stark von der Kohlenstoffkette, der Kettenlänge, der Ladung des Ambiphils, der polaren Kopfgruppe und natürlich vom Gegenion abhängig; sie liegen im allgemeinen zwischen $1 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

4.4.5.2 Struktur dieser Gebilde

Mizellen werden zwar schon seit mehr als 6 Jahrzehnten erforscht, aber genauere Kenntnis über ihre Struktur wurde erst gegen Ende der 70iger Jahre erlangt. Das klassiche Modell be-

zeichnet die Mizelle als eine grobe sphärische Aggregation mit 20 bis 50 Monomeren [39, 40]; ihr Radius entspricht ungefähr der Kettenlänge ihrer Kohlenwasserstoffe. Die Gültigkeit dieses klassischen Modells wurde aber gegen Ende der 70iger Jahre in Frage gestellt. Neuere Daten über die Mikroviskosität der Mizelle, Löslichkeit und Benetzung mit Wasser kollidierten mit diesem klassischen Modell.

Als Alternative dazu wurde das sogenannte CPK-Modell vorgestellt. [41]. Die beiden folgenden Abbildungen stellen kationische CTABr-Mizellen in einer Aggregationszahl von 58 Molekülen dar, Abb. 4.3 mit gestreckten Kohlenwasserstoffketten, Abb. 4.4 mit Kohlenwasserstoffketten, die hauptsächlich die

Abb. 4.3

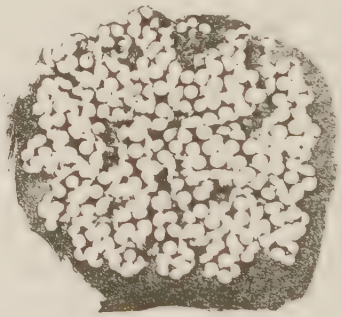


Abb. 4.4

trans-Position einnehmen. Dieses Mizellenmodell besitzt eine sehr viel stärker zerklüftete Oberfläche und dementsprechend ist die Stern-Schicht viel ungenauer definiert. Befriedigend lassen sich aufgrund experimenteller Daten Viskosität und Lösungsmittelpolaritäten erklären, die man an verschiedenen Stellen der Mizelle gemessen hat, sowie das kinetische Verhalten von mizellular katalysierten Reaktionen.

Ein anderes Modell wurde 1980 aufgrund thermodynamischer Überlegungen publiziert [42]; das sogenannte Block-Modell. Folgende Regeln zur Definition der Mizelle werden dabei beachtet:

a) Die Orientierung der Tensidmoleküle sei parallel, die Breite entspricht der Länge der Kohlenwasserstoff-

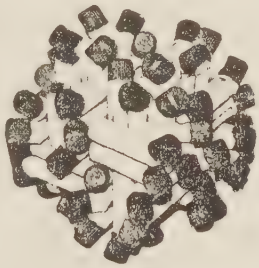
kette bis zum hydratisierten -C-Atom, wobei die Kette eine gestreckte Konformation mit wenigen gauche-trans-gauche Deformationen darstellt.

b) Die Kopfgruppen stehen möglichst weit auseinander, im Idealfall sind sie rechtwinklig angeordnet.

c) Der Kontakt der Kopfgruppen untereinander wird durch die gauche-Konformation vermindert, elektrostatische Abstoßung durch Gegenionen.

Mit diesen Regeln läßt sich ein Mizellenmodell konstruieren, dessen Schale, Durchmesser und dessen Orientierung der Kopfgruppe stark der idealisierten Tropfenform der Mizelle ähnelt (Abb 4.5).

Abb. 4.5: Blockmodell einer Mizelle



Auch eine Reihe anderer Modelle, wie z. B. das Gittermodell [43] werden zur Diskusion gestellt. Doch leider kann kein Modell das Bild einer mizellaren Aggregation korrekt beschreiben. Sie alle dienen als Gedächnisstütze für unser Verständnis. Das klassischen Modell - davon kann man ausgehen - stellt ein zeitlich gemitteltes Modell aus verschiedenen dynamischen Strukturen dar. Insgesamt bleibt festzustellen, daß die neueren Modelle das Eindringen von Wasser in das Innere der Mizelle übertreiben, während das klassische Modell dem Eindringen von Wasser kaum Bedeutung zumißt.

4.4.5.3. Dynamik von Mizellen

Mizellen sind keine festen, starren Gebilde, sondern entsprechen eher einer permanent im Auf- und Abbau befindlichen Molekülaggregation. Die Kinetik dieser Vorgänge wurde aus-

führlich mit Ultraschallabsorption, mit Druck- und Temperatursprungmethoden, stopped-flow-Anlagen, sowie NMR- und ESR-spektroskopisch verfolgt. Bei all diesen Experimenten fand man zwei verschiedene Relaxationszeiten [44, 45], eine im Mikrosekundenbereich (T_1) und eine im Millisekundenbereich (T_2). Die kurze Relaxationszeit T_1 entspricht dem Verhalten der Mizelle, ein Molekül aus seiner Aggregation zu lösen und dasselbe bzw. ein anderes in seinen Verband aufzunehmen. T_2 beschreibt das Phänomen der kompletten Disoziation der Mizelle und ihres Wiederaufbaus. Großes Interesse haben Mizellen als Löslichkeitsvermittler. So kann man das Phänomen, daß sich ein unlösliches Substrat plötzlich löst, zur Bestimmung der cmc verwenden. Besonderes Interesse hat dabei die Frage, wie stark wird hierbei der mizellare Verband durch Fremdmoleküle gestört und an welcher Stelle in der Mizellenaggregation befinden sich die Substrate [46, 47]. Viele Experimente, besonders mit fluoreszierenden Molekülen beweisen, daß sich unpolare Moleküle eher im Inneren einer Mizelle aufhalten, trotzdem ist es bis heute noch nicht möglich, vorherzusagen, wie weit gerade größere Moleküle in mizellenartige Aggregationen eindringen.

Mizellen bilden sich bei einer cmc, d.h. ab einer bestimmten Konzentration an Tensid. Wie verhalten sich nun Mizellen, wenn man die Konzentration des Tensids stark erhöht; anfangs entstehen klassische tropfenförmige Mizellen, später wird die mittlere Aggregationszahl der Mizelle größer; aus den tropfenförmigen Gebilden entstehen abgeflachte, zylinderähnliche Molekülaggregationen [48]. Dieses Phänomen ist besonders bei den neutralen Tensiden ausgeprägt. Bei noch höheren Konzentrationen herrschen Zustände vor, die denjenigen flüssiger Kristalle entsprechen [49, 50].

4.4.5.4. Vesikel [51]

Eine andere wichtige Spezies tensidartiger Moleküle stellen die Vesikel dar, die biologischen Membranen sehr ähnlich und deshalb als Modell dafür sehr geeignet sind. Vesikel sind tropfenförmige Gebilde, die meist aus Phosphatestern mit langen

unpolaren Kohlenwasserstoffketten bestehen. Die Moleküle ordnen sich dabei in einer Doppelschicht an, wobei die polaren Kopfgruppen nach außen, die unpolaren Kohlenwasserstoffketten in das Innere der Doppelschicht des Tropfens zeigen. Bei tiefen Temperaturen sind die Doppelschichten dieser Lipidmoleküle in einem stark geordneten gelartigen Zustand, alle Alkylkohlenwasserstoffe befinden sich in trans-Position. Erhöht man nun die Temperatur, so erreicht man eine sogennante Phasensprungtemperatur, die Ordnung der Doppelschichten wird geringer, es tauchen gauche-Transformationen auf, die Phase der Doppelschichten entspricht nun eher dem flüssigen als dem gelartigen Zustand. [52)]

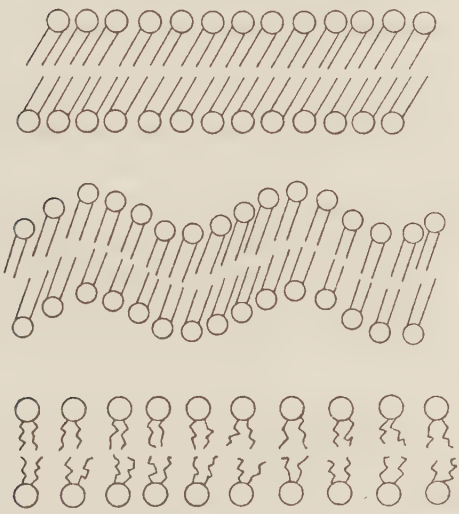


Abb. 4.6: Strukturmodell der Phospholipidphasen

4.4.5.5. Messungen in Tensiden

Da bekannt ist, daß mizellare Gebilde die Mikroviskosität in wässrigen Lösungsmitteln erhöhen, wurde untersucht, inwieweit Tensidmoleküle den Farbstoff Stilben-1 photochemisch sta-

bilisieren können. Zur Untersuchung wurden anionische, kationische und neutrale Tenside verwendet.

4.4.5.5.1. Ionische Tenside

Als Beispiel für anionische Tenside benutzte man Natriumdodecylsulfat. Untersuchungen zur Photostabilität brachten kein verändertes Verhalten im Vergleich zu Wasser zu Tage. Hierfür kann man eine einfache Erklärung finden. Mizellenoberfläche und Farbstoffmoleküle tragen beide eine Sulfongruppe mit negativer Ladung, können also gegenseitig nicht in Wechselwirkung treten. Die Stilben-1-Moleküle werden sich also bevorzugt in wässriger Umgebung aufhalten, ohne in Wechselwirkung mit den mizellaren Gebilden zu treten. Die photochemische Quantenausbeute des ersten Reaktionsschrittes wird also derjenigen in Wasser entsprechen.
Bei den Lösungen in kationische Tensiden zeigte sich bei Bestrahlung eine Zunahme der Fluoreszenzintensität. Diese Effekte waren überraschend, denn sie sprachen für eine Zunahme des trans-Produktes. Aber bereits nach kurzer Zeit und besonders bei hohen Farbstoffkonzentrationen begann die Lösung auszuflocken; Farbstoff und Tensid zeigten also Wechselwirkung [53]. Aus diesem Grund wurden keine näheren Untersuchungen mit kationischen Tensiden gemacht.

4.4.5.5.2. Neutraltenside

In Neutraltensiden hingegen waren deutliche Unterschiede meßbar. Bei den Tensiden handelt es sich um oxalkylierte Nonylphenylpolyethylenglykole unterschiedlicher Kettenlänge. Dabei

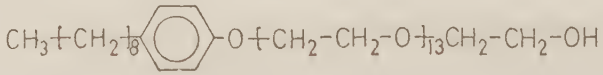


Abb. 4.7: oxalkyliertes Nonylphenylpolyethylenglykol-14

zeigten die Untersuchungen kaum Unterschiede der photochemischen Quantenausbeuten für verschiedene Oxalkylierungsgrade der Tenside. Für weitere Untersuchungen wurden die Tenside vom Typ NP 8 und NP 25 verwendet. In 0.1% Tensidlösungen entsprechen dabei die photochemischen Quantenausbeuten für den ersten Schritt annäherend denen in ethylenglykolischer Lösung.

4.4.5.5.3. Vesikelmessungen

In Dimyristoylphophatidylcholinvesikel, die durch Ultraschall hergestellt wurden, wurde versucht, Stilben-1 einzulagern und ihr photochemisches Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten. Die Untersuchungen wurden bei 15°, 20°, 25° und 30° C durchgeführt. Bestrahlung und Messung der Fluoreszenzintensität erfolgten analog den anderen Fluoreszenzmessungen am ZFM4 mit Spezialküvettenhalter.

4.5. Messungen am Laser

Stilben-1 und einige Stilbenderivate wurden als Laserfarbstoffe untersucht. Von Interesse waren einerseits der Bereich, über den man die Farbstoffe abstimmen konnte, andererseits auch die Stabilität der Farbstoffe unter Laserbetrieb. Die in (36) auf ihre Photostabilität hin untersuchten Stilben-Derivate wurden mit einem Excimerlaser Typ EMG 101 (Lambda Physik, Göttingen) sowohl auf den spektralen Bereich der Laseremission als auch auf ihre Laserleistung hin untersucht und mit Stilben-1 verglichen. Die Strukturformeln dieser Moleküle sind Tab 5.10 zu entnehmen.

4.5.1. Messung der Laseremissionskurve

Der zu untersuchende Farbstoff wurde im Farbstoffresonator FL 2000 (Lambda-Physik, Göttingen) durch den Excimerlaser angeregt. Das emittierte Laserlicht fiel durch einen Spiegel umgelenkt und stark abgeschwächt auf ein OMA-System, das durch eine optische Makrobank (Spindler und Hoyer, Göttingen) fest mit dem Farbstoffresonator verbunden ist. Der Farbstoffresonator wird nun im nm-Schritt durchgefahren und das pro Wellenlänge emittierte Laserlicht mit dem OMA registriert; den auf dem Oszilloskop sichtbaren Laserpeak kann man integrieren, d.h. die Summe über den gesamten Laserpeak bilden. Die Halbswertsbreite eines Laserpeaks lag dabei zwischen 1 und 1,5 nm. Das Integral dient als Maß für die pro nm emittierte Laserleistung eines Farbstoffes.

Als Vorteil dieses relativ aufwendigen Meßsystems gegenüber den einfacheren Energiemeßgeräten wie z. B. Bolometern erweisen sich

a) die ständige Kontrolle über die Bandbreite des Laserpeaks,
b) die Gewißheit, daß in den Endbereichen der Laseremissionskurven auch wirklich nur ein Peak gemessen wird.

Mehrfach kam es vor, daß gerade in den Endbereichen der Laser-

leistungskurven Laserpulse zweier Gitterordnungen des Farbstoffresonators (d.h. unterschiedliche Wellenlängen) auf das Elektronentarget fielen; diese unterschiedlichen Emissionsbanden des Laserlichts wären bei üblicher Meßung mit einem Lasermeßkopf nicht aufgefallen und gemeinsam registriert worden.

4.5.2 Messung der Laserleistung

Um die absolute Laserleistung der einzelnen Farbstoffe bestimmen zu können, wurden alle Farbstoffe in einer Konzentration hergestellt, daß die Extinktion bei 308 nm, der Anregungswellenlänge des Excimerlasers, 20 $\pm$ 1 betrug. Diese Extinktion wurde überprüft, indem die Farbstofflösungen mit einem Zweistrahlphotometer Typ DMR 21 (Zeiss) in einer 0,05 cm Küvette gemessen werden [54].

In tensidhaltiger Lösung wurden die gleichen Experimente an einem Stickstofflaser (Spectroscan 10, Molectron (USA)) durchgeführt [55]. Die Laserlösungen waren optimal auf den Farbstoffresonator abgestimmt und hatten bei der Pumpwellenlänge (308 nm) eine Extinktion von 50. Die Extinktion der Lösung wurde entweder über die Einwaage rückgerechnet oder mit einer 0,02 cm Quarzküvette in einem Spektralphotometer bestimmt.

Bei diesen Versuchen wurden variiert:

a) die Konzentration des Tensids und
b) die Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe der Tenside.

4.5.3. Photobleachingkurven am Laser

Ein Maß für die Photostabilität ist die photochemische Quantenausbeute des ersten Schrittes, doch auch Absorptionseffekte der Photozersetzungsprodukte haben einen Einfluß auf die Stabilität und Abnahme des Laserpulses.

Um exakt die Laserleistung eines Farbstoffes in Abhängigkeit von der Zeit verfolgen zu können, muß die Pumpquelle des Farb-

Farbstoffresonators, d.h. der Stickstoff- bzw. der Excimerlasers konstant sein. Die Langzeitstabilität des Anregungslasers wurde mit dem photochemisch sehr stabilen Farbstoff Rhodamin 6G [56] verfolgt, da sich dieser Farbstoff während der Messung nicht verändert. Das von ihm ausgesandte Laserlicht ist direkt ein Maß für die Energie des Anregungslasers.

4.5.3.1. Stickstofflaser

Der Stickstofflaser wird entsprechend des Frame-Blanks der OMA mit 30,5 Hz getriggert. Durch Optimieren der Parameter N_2-Druck (35 Torr) und der Heizspannung des Thyratrons (4,7 V) konnte bei Integration über 100 bis 200 Meßzyklen, was einer Zahl von 100 bis 200 Laserblitzen entspricht, eine Konstanz des Anregungslaser inerhalb der Grenzen von $\pm$ 12 % erreicht werden [25] (Abb. 4.8).

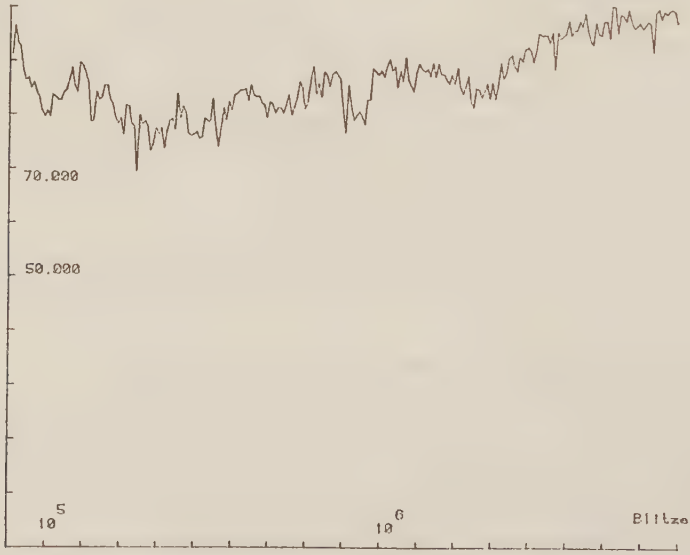


Abb. 4.8: Rhodamin 6G in MeOH am N_2-laser

4.5.3.2. Excimerlaser

Analog wurde an dem Excimerlaser die Stabilität des Anregungslasers gemessen. Die Taktfrequenz bei diesem Experiment betrug 15,3 Hz, der Oma-Rechner war mittlerweile an das PDOS-System angepaßt, Abspeicherung der Meßdaten erfolgte auf Floppy. Wie aus Abb. 4.9 ersichtlich, treten ähnlich große Schwankungen

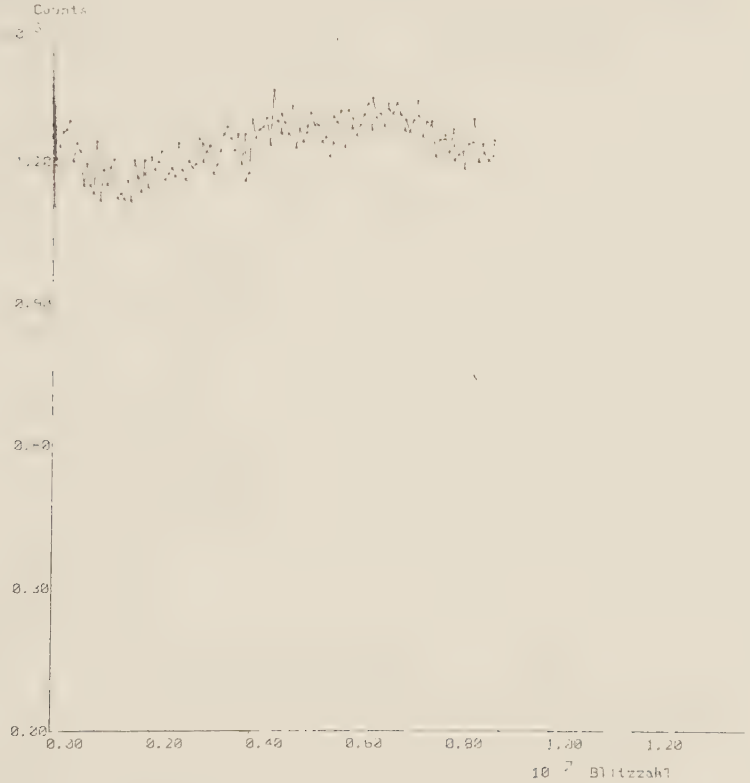


Abb. 4.9: Rhodamin 6G in MeOH am Excimerlaser

auf. Deshalb erscheint es für weitere Messungen unerläßlich, die Intensität des Anregungslasers während des Meßvorganges mit aufzuzeichnen.

Für die Meßprobleme scheint eine Photodiode mit kurzer Anstiegsdauer als ideal, da

a) ein Bruchteil des Lichtes des Anregungslasers genügt, um auf der Photodiode Entladungsströme auszulösen,
b) Photodioden keine Probleme bereiten wenn es gilt, sowohl kurze Lichtpulse als auch hohe Frequenzen zu messen und
c) es über Verstärkerschaltung und A/D-Wandler möglich ist, die Meßsignale direkt in einen Rechner zu geben, und die Intensität des Anregungslasers mit derjenigen des Farbstoffpulses zu korrelieren.

5.Ergebnisse

5.1. Photochemische Quantenausbeuten des Tricyclotetradecadiendions

Absorptionsmessungen sind sehr präzise, doch lassen sich im Gegensatz zu Fluoreszenzmessungen nur bei einfachen Reaktionen vom Typ A ⇌ B photochemische Quantenausbeuten berechnen, wenn die Reaktionsprodukte unbekannt sind.

Tricyclotetradecadiendion zerfällt bei monochromatischer Einstrahlung bei λ = 404 nm bzw. 436 nm in einem einzigen linear unabhängigen Schritt zum Bicylododecatrien unter Abspaltung von 2 Mol Kohlenmonoxid. Im Reaktionsspektrum (Abb. 5.1) erkennt man bei λ = 220 nm einen Isosbesten, die E-E-Diagramme (Abb. 5.2) zeigen eine linearen Verlauf und auch die nach Runge-Kutta rücksimulierten Meßwerte stimmen sehr gut mit den Originaldaten überein und haben nur geringe Standardabweichungen (Abb. 5.3).

Tabelle 5.1:

photochemische Quantenausbeuten des Tricyclotetradecadiendions

Bestrahlungswellenlänge [nm]	ε' $\left[\frac{1}{\text{mol cm}}\right]$	I_o $\left[\frac{\text{Einstein}}{\text{cm}^2 \text{ sek}}\right]$	Q $\left[\frac{1}{\text{mol cm}}\right]$	φ_1^A
404	85	$3{,}0\ 10^{-10}$	83,20	$0{,}425 \pm 0{,}010$
436	215	$6{,}8\ 10^{-10}$	205,49	$0{,}415 \pm 0{,}003$

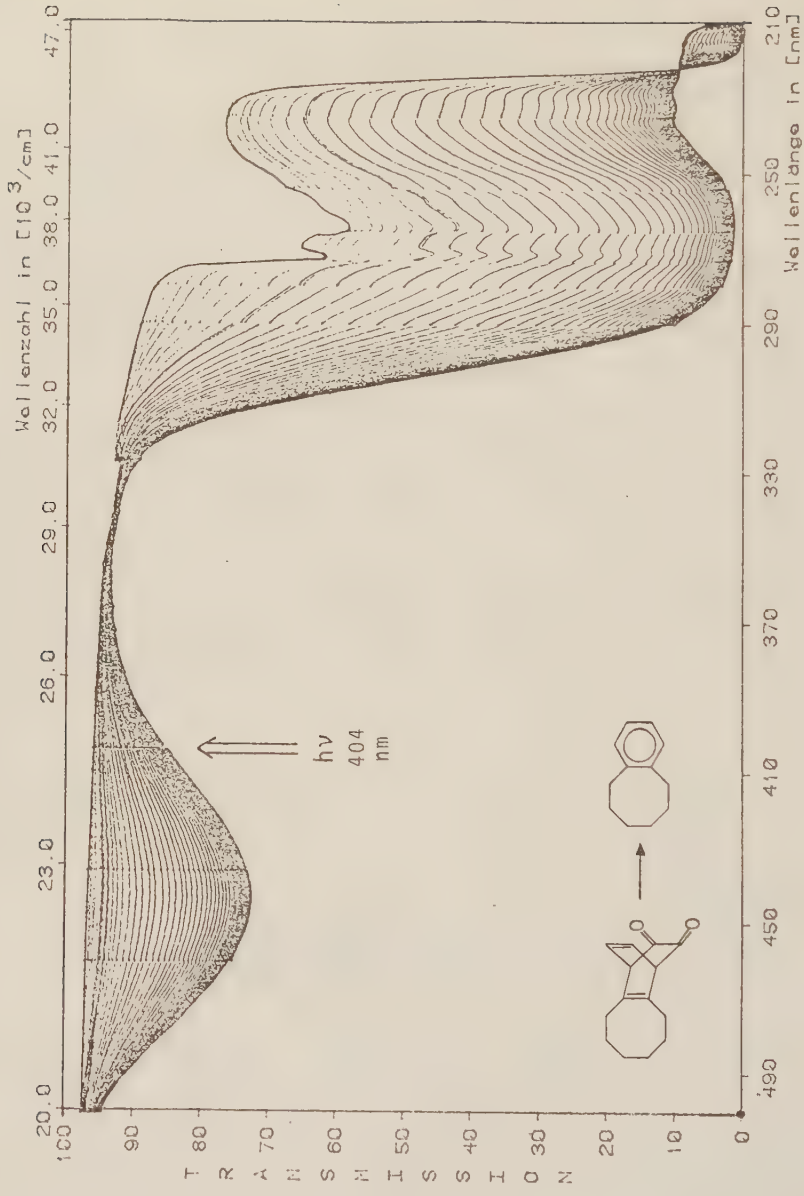


Abb 5.1: Reaktionsspektrum für die Bisdecarbonylierung des Tricyclotetradecadiendions in n-Hexan

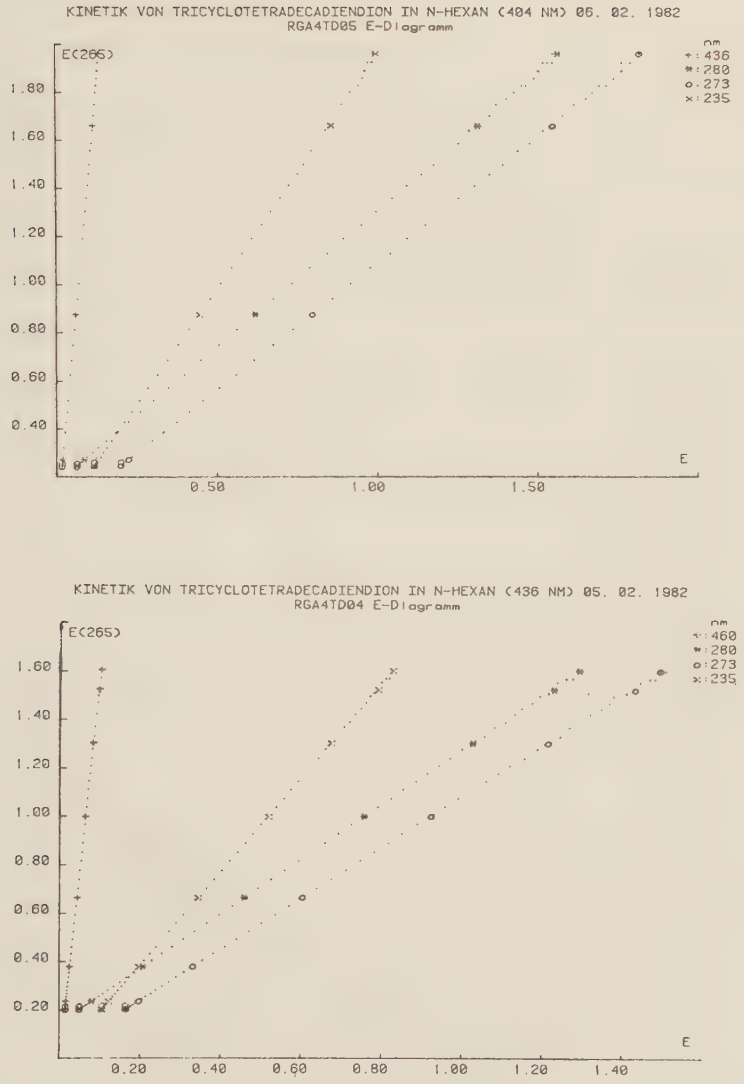


Abb. 5.2: E-Diagramme für die Bisdecarbonylierung
oben: Bestrahlung mit λ = 404 nm
unten: Bestrahlung mit λ = 436 nm

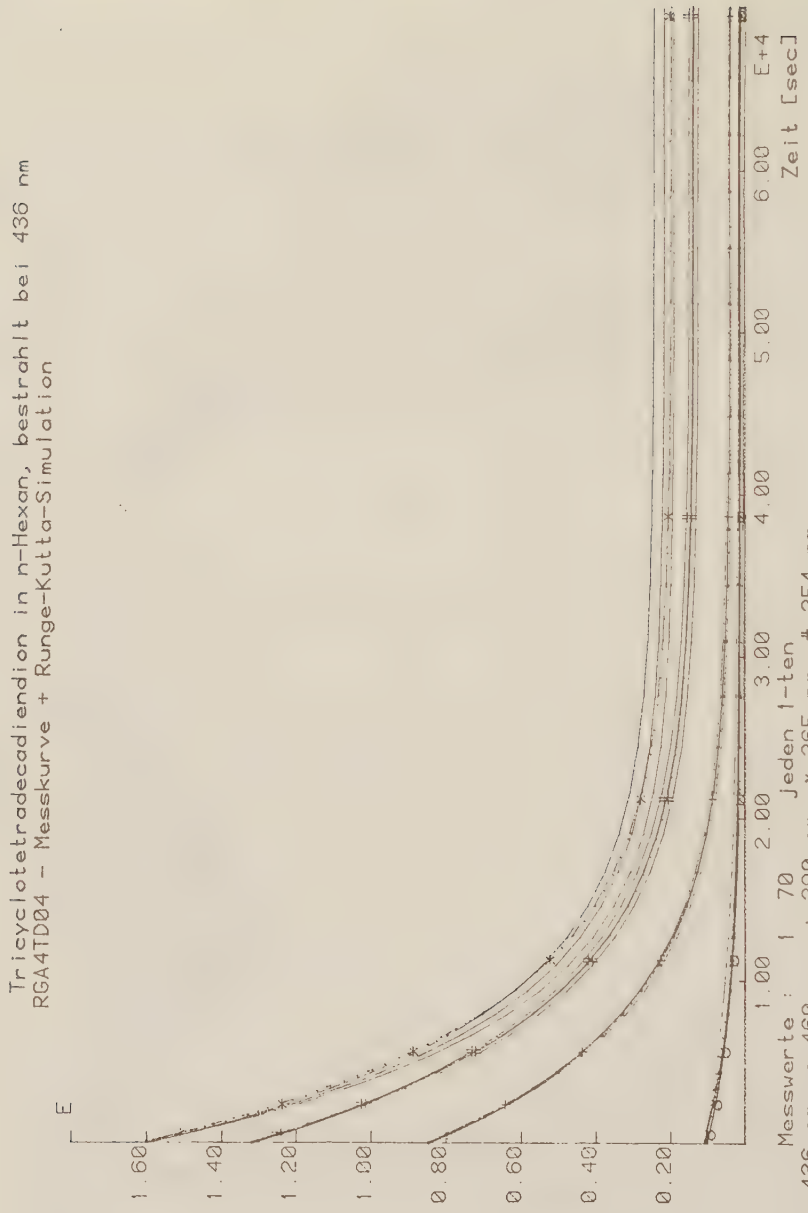


Abb. 5.3: Extinktions-Zeit-Diagramm für die Bisdecarbonylierung mit anschließender Runge-Kutta-Simulation

5.2. Stilben-1

5.2.1. Messung in Absorption mit Umpumpen

Für die Reaktion des Stilben-1 war es bisher nicht möglich, über Extinktionswerte die partiellen photochemischen Quantenausbeuten zu berechnen, denn die entstehenden Photofolgeprodukte sind alle unbekannt. Die aus den Reaktionsspektren gewonnenen E-E, EDQ- und FDQ2-Diagramme deuten auf einen komplizierten Mechanismus hin, der aus mehr als zwei linear unabhängigen Schritten besteht.

Allerdings konnte gezeigt werden, daß das Reaktionsspektrum des Stilben-1 über einen großen Konzentrationsbereich und unter verschiedenen Bestrahlungsbedingungen gleich ist. Sowohl ca. $1 \cdot 10^{-3}$-molare Lösungen, die als Farbstofflaser genutzt werden können, als auch für Absorptionsmessungen übliche $1 \cdot 10^{-5}$-molare Lösungen hatten in ethylenglykolischer Lösung das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 350$ nm. Außerdem bewirken weder ein starker Excimerlaser oder ein schwächerer Stickstofflaser, noch eine sehr intensive Dauerbestrahlungslichtquelle eine Veränderung des Reaktionsspektrums. Mit diesen Experimenten konnte ausgeschlossen werden, daß

a) Stilben-1-Moleküle in höheren Konzentrationen untereinander Wechselwirkungen zeigen und
b) hohe lokale, kurz andauerende Lichtblitze die Photoreaktion des Farbstoffes verändern.

Beide Effekte hätten ja eine Änderung des beobachteten Reaktionsspektrums zur Folge gehabt. In den Abb. 5.4, 5.5 und 5.6 sind die Reaktionsspektren, bestrahlt mit einem N_2-Laser, Excimerlaser und mit einer Quecksilberhochdrucklampe HBO 500 zu sehen.

5.2.2. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Struktur und Reaktionsverhalten des Moleküls deuten auf eine schnelle Photoisomerisierung mit anschließender Photofolge-

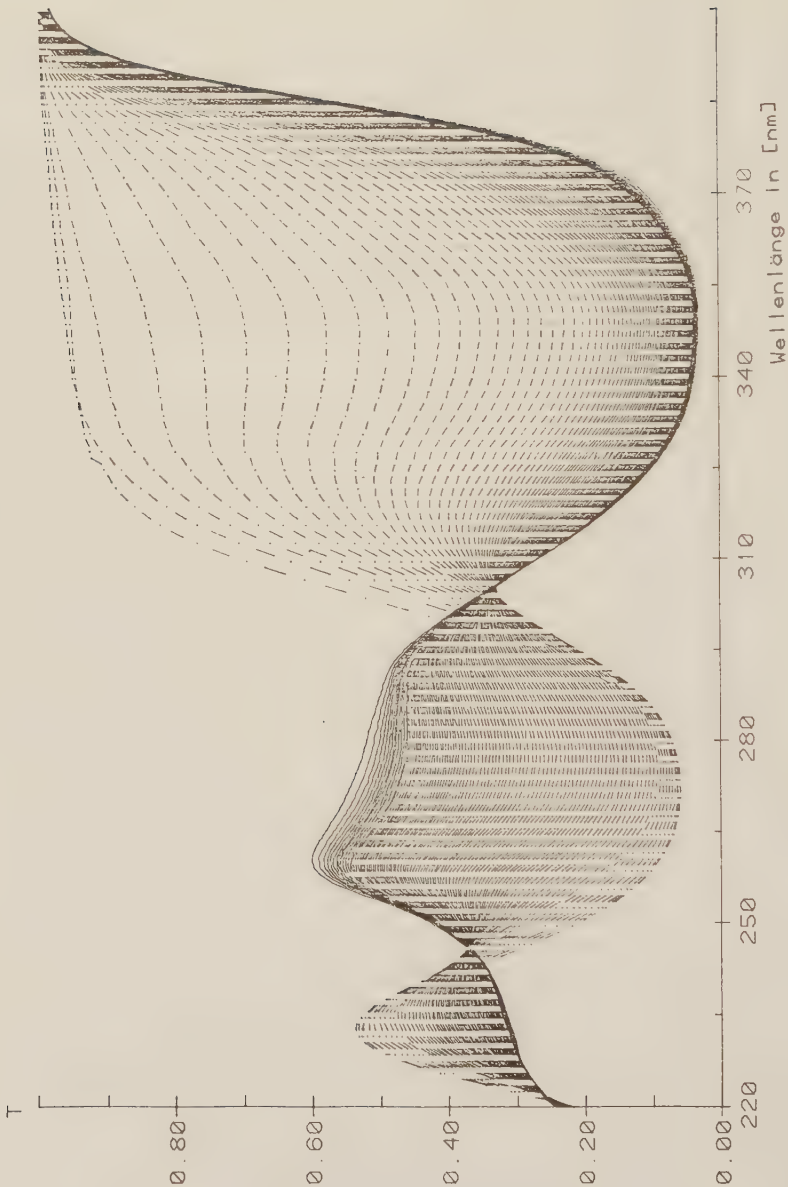


Abb. 5.4: Reaktionsspektrum des Stilben-1 in Ethylenglykol mit einem N_2-Laser (λ = 337 nm)

Abb. 5.5: Reaktionsspektrum des Stilben-1 in Ethylenglykol mit einem Excimerlaser (λ = 308 nm)

Abb. 5.6: Reaktionsspektrum des Stilben-1 in Ethylenglykol mit einer Quecksilberhochdrucklampe HBO 500 (λ = 365 nm)

reaktion hin. Für eine thermische Rückreaktion gibt es keine experimentellen Anhaltspunkte, denn über einen Zeitraum von 40 Stunden konnte keine Veränderung des Reaktionsspektrums

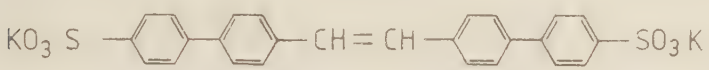


Abb. 5.7: Struktur von Stilben-1

nachgewiesen werden. Dagegen wurde eindeutig eine photochemische Rückreaktion gefunden. Strahlt man in die langwellige Bande des Moleküls mit Licht der Wellenlänge λ = 365 nm bzw. 334 nm ein, dann verschiebt sich das photostationäre Gleichgewicht auf die Seite des cis-Produktes; bei anschließender Einstrahlung in die neue entstehende, kürzerwellige Absorptionsbande mit λ = 254 nm kann das Gleichgewicht wieder auf die Seite des trans-Produktes verschoben werden, das Ausgangsspektrum konnte allerdings nie mehr ganz erreicht werden. Dies ist damit zu erklären, daß

a) ein Teil der Moleküle schon über den photostationären Zustand hinaus weiterreagiert hat und
b) bei Bestrahlung im kurzwelligen Bereich bei 254 nm ebenfalls photochemische Zersetzungsprodukte zu erwarten sind.

Abb. 5.8 und 5.9 zeigen das Reaktionsspektrum und E/t-Diagramme bei Hin- und Rückbestrahlung.

Ein ganz analoges Verhalten wird unter Laserbedingungen und bei Fluoreszenzmessungen beobachtet. Bestrahlt man den Farbstoff im Excimerlaser, so detektiert man auf dem Bolometer oder dem OMA eine Abnahme der Laserleistung. Durch anschließende Rückbestrahlung mit einer Quecksilberlampe bei λ = 254 nm konnte ein Anstieg der Laserleistung nachgewiesen werden. Das gleichzeitig registrierte Absorptionsspektrum beweist, daß bei Rückbestrahlung eine Annäherung an das Ausgangsspektrum zu beobachten ist. Eine Abnahme der Fluoreszenzintensität konnte bei Bestrahlung mit λ = 365 nm, 334 nm und 313 nm gefunden werden: anschließende Rückbestrahlung führte zu einer Zunahme.

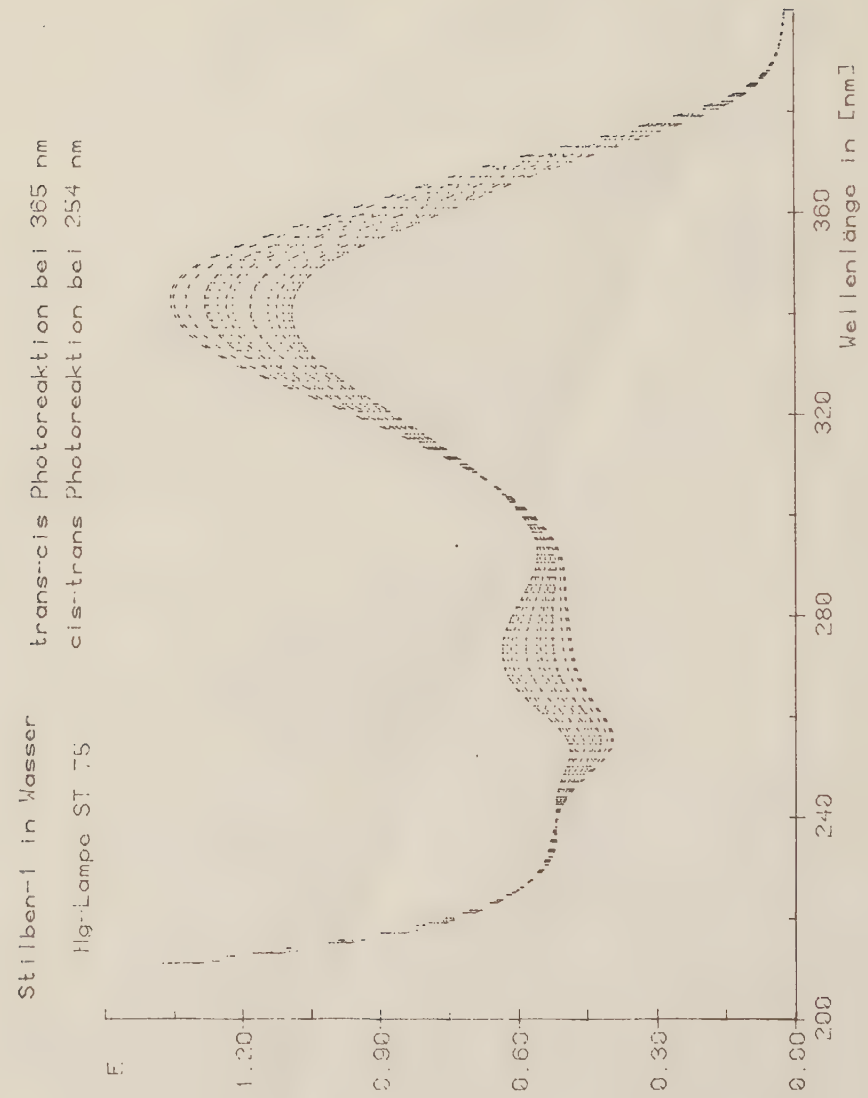


Abb. 5.8: Absorptionsspektrum bei Hin- und Rückbestrahlung mit 365 und 254 nm
---- Hinbestrahlung, ... Rückbestrahlung

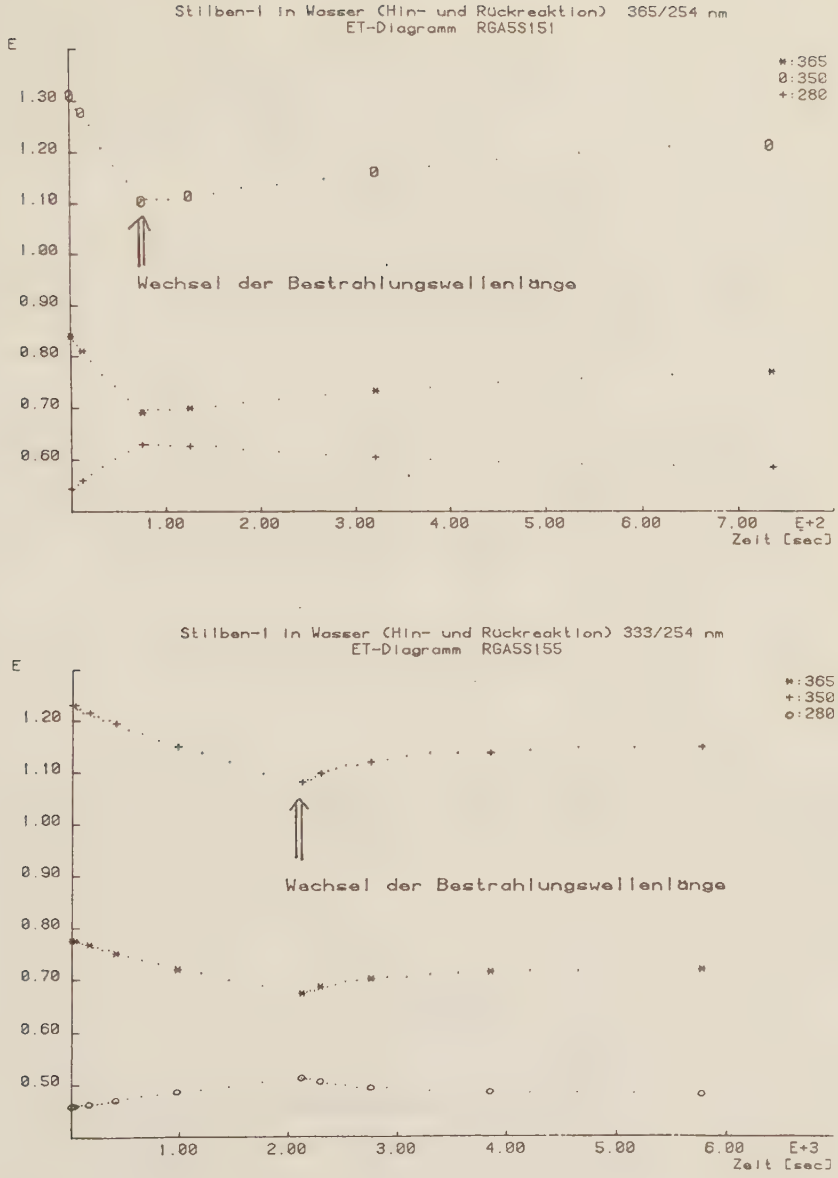


Abb. 5.9: Extinktions-Zeit-Diagramme bei Hin- und Rückbestrahlung mit 365/254 nm bzw. 334/254 nm

Offensichtlich läßt sich aus diesen Experimenten folgern, daß Stilben-1 bei Bestrahlung im Bereich zwischen 300 und 370 nm vom trans- ins cis-Produkt und dann weiter reagiert, während es bei 254 nm, d.h. bei Licht mit höherer Energie wieder in das trans-Produkt zurückverwandelt werden kann. Außerdem erkennt man, daß nur das trans-Produkt fluoresziert und damit als Laserfarbstoff genutzt werden kann.

Aus dieser Beobachtung heraus wäre es denkbar, die Photostabilität des Laserfarbstoffes Stilben-1 zu erhöhen, indem man in einer kombinierten Apparatur die Lösung bei 308 nm zum Lasen anregt und durch Bestrahlung im kürzerwelligen Bereich wieder in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt. Allerdings muß hinzugefügt werden, daß die Extinktionskoeffizienten und damit die absorbierte Lichtmenge im Kurzwelligen sehr gering sind und deshalb starke Lichtquellen erforderlich sind, damit die Rückreaktion nicht zu langsam abläuft. Daher scheint dieser Weg zu aufwendig und zu kostspielig.

5.2.3. Bestimmung der partiellen photochemischen Quantenausbeuten über Fluoreszenzmessungen

Die partiellen photochemischen Quantenausbeuten des Farbstoffes hingegen können nur über Fluoreszenzmessungen bestimmt werden. Mit der Kap. 3.2. beschriebenen Apparatur gelang es, Ergebnisse mit sehr geringen Standardabweichungen zu erhalten. Die früheren Meßwerte ohne Steuerung und A/D-Wandlung über einen Mikroprozessor waren mit sehr großen Fehlerquoten behaftet, so daß nicht entschieden werden konnte, ob die Gleichung $A \underset{\Delta}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B$ den Anfangsverlauf der Reaktion korrekt wiedergibt. Von entscheidender Bedeutung für die Güte der Messung war, daß viele Meßwerte in kurzer Zeit aufgenommen werden konnten, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Photoreaktion in den photostationären Gleichgewichtszustand, nach ca. 45 sek an der ZFM4-Apparatur beendet war. Zudem wurden die bei manueller Betätigung des Photoverschlusses bedingten Zeit-

Tabelle 5.2:

partielle photochemische Quantenausbeuten der ersten Teilreaktion in Wasser, MeOH, Et-Gly und Tensiden

Partielle photochemische Quantenausbeuten von Stilben-1

		$I_{\lambda\infty}$ genähert		$I_{\lambda\infty}$ formale Integration	
in	nm	$Q \cdot 10^3$	$\varphi^A_{1} \cdot 10^{-2}$	$Q \cdot 10^3$	$\varphi^A_{1} \cdot 10^{-2}$
H_2O	365	4,88±0,09	7,35±0,16	4,92±0,01	7,39±0,02
	334	20,31±4,42	7,28±1,10	19,13±0,22	7,41±0,13
	313	15,13±0,42	7,34±0,16	14,67±0,05	7,27±0,03
MeOH	365	5,21±0,21	3,75±0,15	4,72±0,02	3,70±0,04
	334	65,39±5,22	3,66±0,51	62,73±0,73	3,62±0,21
	313	7,66±0,62	3,59±0,29	7,89±0,06	3,71±0,04
Et-Gly	365	5,46±0,12	1,57±0,03	5,52±0,02	1,59±0,02
	334	22,45±4,62	1,93±0,22	22,02±0,57	1,72±0,10
	313	1,18±0,44	1,59±0,09	1,21±0,04	1,61±0,02
NP-25	365	2,65±0,10	1,61±0,06	2,82±0,01	1,72±0,02
NP-8	365	2,83±0,15	2,77±0,04	2,87±0,01	2,80±0,01

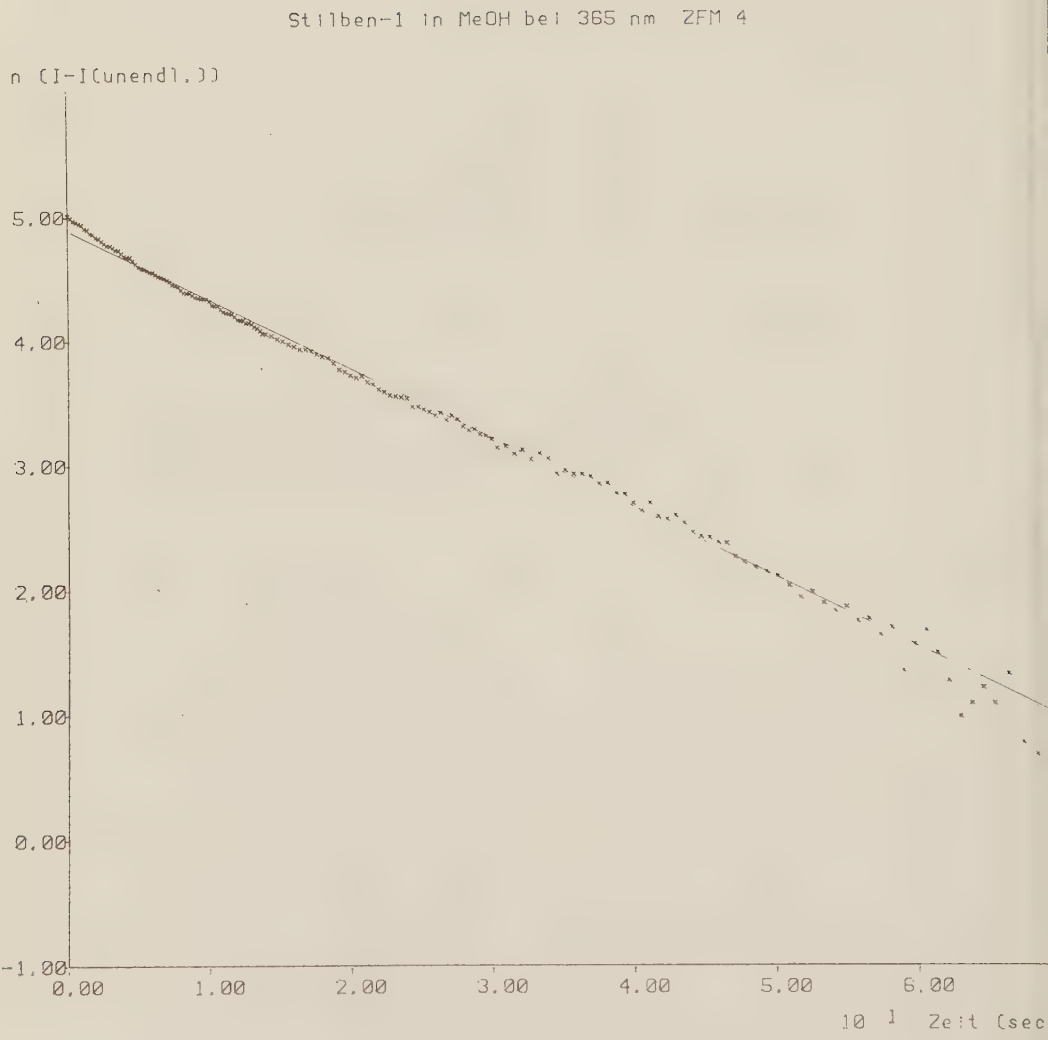


Abb. 5.10: ln $(I_a^F - I_{a\infty}^F)$/t-Diagramm von Stilben-1 in MeOH mit Ausgleichsgerade zur Berechnung von φ_1^A

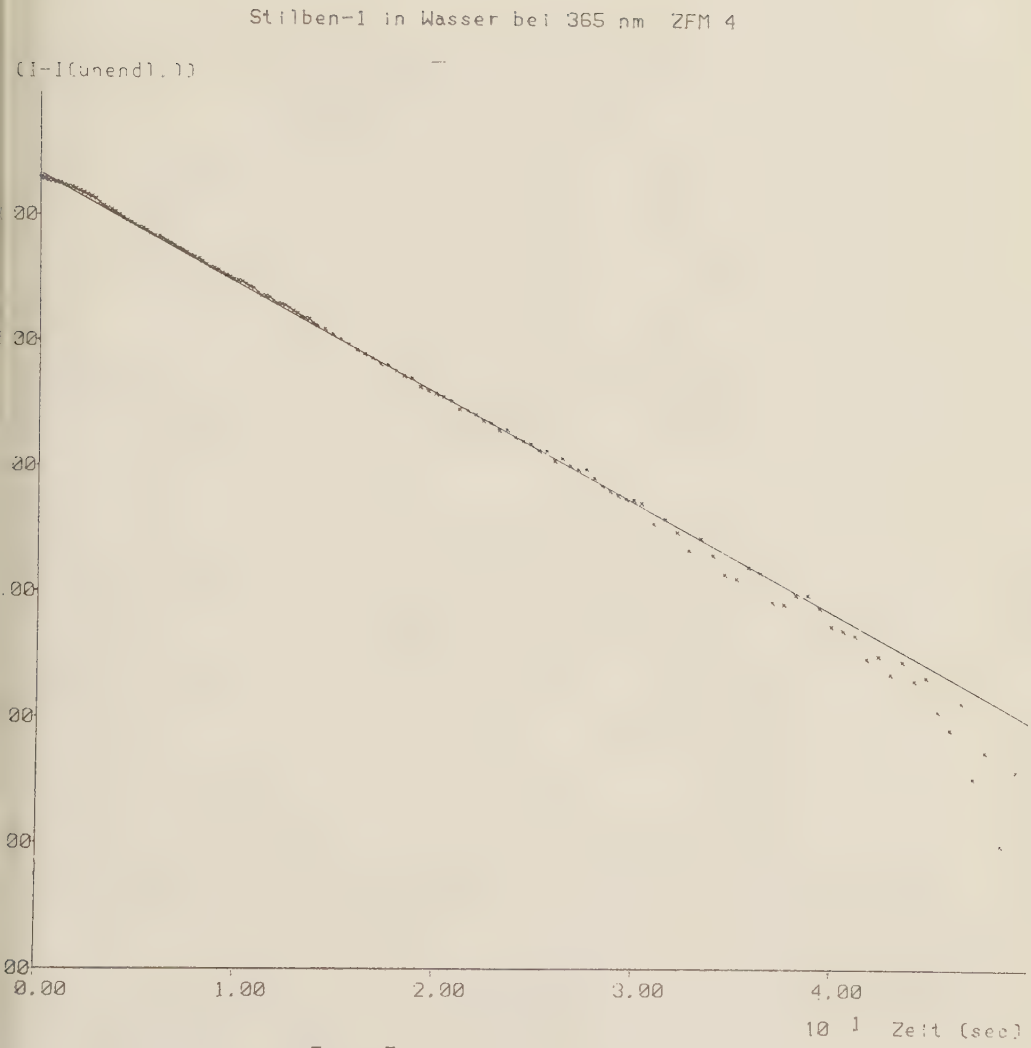


Abb. 5.11: ln $(I^F_\alpha - I^F_{\alpha\infty})$/t-Diagramm von Stilben-1 in Wasser mit Ausgleichsgerade zur Berechnung von φ^A_1

ungenauigkeiten vermieden, da der Rechner den Reaktionsbeginn über den Photoverschluß steuert.

Bestrahlte man das Molekül bei der Wellenlänge λ = 365 nm, so waren die Messungen ohne Schwierigkeiten durchführbar und die Ergebnisse erlangten große Exaktheit, da

a) die Quecksilberlinie bei 365 nm eine hohe Intensität besitzt und
b) eine große Änderung der Fluoreszenzintensität zu beobachten war, bis sich das Molekül im photostationären Gleichgewichtszustand befand.

Dagegen lagen die Fehlergrenzen bei Bestrahlung mit den beiden Wellenlängen λ = 334 nm und 313 nm deutlich höher. Zwei Gründe erschwerten die Messungen bei den kurzwelligen Bestrahlungswellenlängen:

a) Die Lichtintensitäten dieser beiden Quecksilberlinien sind bedeutend geringer, so daß man eine hohe Verstärkerstufe des Photomultipliers wählen mußte; dies wirkte sich ungünstig auf das Signal/Rausch-Verhältnis aus. Es war zwar möglich, die Spaltbreite des Monochromators zu vergrößern, doch haben frühere Ergebnisse bewiesen, daß zu große Spaltbreiten die Meßergebnisse verfälschen, falls nicht im Maximum gemessen wird [23].
b) Der photostationäre Gleichgewichtszustand liegt mehr auf der Seite des Eduktes. Damit ist sowohl die Zahl der erhältlichen Datenpunkte als auch die relative Änderung des Meßsignals geringer.

Um die photochemischen Quantenausbeuten zu bestimmen, muß der $I^F_{\alpha\infty}$-Wert, d.h. die Fluoreszenzintensität des Eduktes A im photostationären Zustand bekannt sein. Dieser Wert konnte entweder graphisch aus dem ln I^F_α/t-Diagramm oder nach der Methode der formalen Integration [6] bestimmt und ausgewertet werden. Da letztere Methode Meßfehler gut ausgleicht, sind die Ergebnisse mit einem geringeren Fehler behaftet. Trotzdem waren die Resultate gleich, so daß es ohne Schwierigkeiten möglich ist, den $I^F_{\alpha\infty}$-Wert graphisch zu bestimmen und aus der Stei-

gung der ln $(I_x^F - I_{x\infty}^F)$/t-Diagramme die photochemische Quantenausbeute des ersten Teilschrittes der Reaktion zu berechnen. In Tab. 5.2 sind die partiellen photochemischen Quantenausbeuten für beide Verfahren gegenübergestellt.

Durch Kombination von Absorptions- und Fluoreszenzmessungen konnte ε_B' für Stilben-1 und einige Derivate, deren Strukturformeln in Tab. 5.10 wiedergegeben sind, abgeschätzt und mit Gl. 2.37 die photochemische Quantenausbeute der Rückreaktion berechnet werden.

Tabelle 5.3:

partielle photochemische Quantenausbeute der Hin- und Rückreaktion in Ethylenglykol

Kodename	φ_1^A	φ_2^B
Stilben-1	0,016	$0,5^9$
BTW 1113	0,024	$0,6^7$
BTW 1115	0,026	$0,3^7$
7247	0,18	$0,4^1$
BTW 1162	0,39	$0,4^7$

5.2.4. Messung in binären Gemischen

Die ermittelten photochemischen Quantenausbeuten des Farbstoffes in den drei verschiedenen Lösungsmitteln H_2O, MeOH und Et-Gly ließen vermuten, daß die Quantenausbeute mit steigender Viskosität geringer wird. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung führten jedoch nicht zum Erfolg, da keine geeigneten Lösungsmittel gefunden wurden, in denen sich Stilben-1 in genügender Menge löste. In verschiedenen MeOH/H_2O-Gemischen, deren Viskositäten bekannt waren und in denen sich der Farbstoff gut löste, war kein eindeutiger Trend feststellbar. Steigt die Viskosität von reinem Methanol im MeOH/H_2O-Gemisch rasch und erreicht ein Maximum bei 38 Gewichtsprozenten, so fällt die photochemische Quantenausbeute zwar anfangs ab, hat ein Mini-

mum bei 68 Gewichtsprozenten MeOH, und steigt danach wieder an (Abb. 5.12).

Tabelle 5.4:
Stilben-1 in Methanol/Wasser-Gemischen

	Methanol/Wasser in Gewichtsprozenten			
	100 %	68 %	38 %	0 %(=H_2O)
$\varphi_1^A \cdot 10^{-2}$	3,8	3,3	5,2	7,4
ϱ	0,7917	0,8763	0,9382	0,99823
n/n_o	0,585	1,410	1,835	1
n/ϱ	0,740	1,612	1,959	1,0038

ϱ = Dichte in kg/l
n = Absolute Viskosität in cP bei 20°C
n_o = Absolute Viskosität von Wasser in [cP] bei 20°C
n/ϱ = Kinematische Viskosität in [cSt] bei 20°C

Es ist möglich, daß bedingt durch die hohe Polarität von Wasser hier weitere Wechselwirkungen eine Rolle spielen, die die photochemischen Quantenausbeuten beeinflussen.

5.2.5. Photochemische Untersuchungen in Tensiden und Vesikel

Ganz eindeutige Trends sind in Lösungen mit Neutraltensiden zu beobachten. In 0.1% oxalkylierten Nonylphenyltensidlösungen entsprechen die photochemischen Quantenausbeuten für den ersten Schritt annäherend denen in ethylenglykolischer Lösung (Tab. 5.2). Die Farbstoffmoleküle treten also in Wechselwirkung mit den Mizellen; der hydrophobe Teil des Molekülgerüstes lagert sich an die Mizellenoberfläche an und dringt in sie ein. Hier herrschen höhere Viskositäten und dementsprechend wird eine trans-cis Isomerisierung erschwert sein.

Abb. 5.12:
photochemische Quantenausbeuten und Viskosität in MeOH-Wasser-Gemischen

In Abb. 5.13 sind die I_{α}^{F}/t-Diagramme in Dimyristoylphophatidylcholinvesikel (DML-Vesikel) bei verschiedenen Temperaturen zusammengefaßt. Man kann deutlich sehen, daß der Farbstoff bei 15° und bei 20° C eine wesentlich langsamere trans-cis-Isomerisierung zeigt, während bei höheren Temperaturen ein ähnliches Verhalten wie in Wasser zu beobachten ist. Die Stilben-1-Moleküle müssen sich in die Lipiddoppelschicht eingelagert haben, anders ist ihr stark temperaturabhängiges Verhalten nicht zu erklären. In der geordneten Lipiddoppelschicht unterhalb der Phasensprungtemperatur werden die Farbstoffmoleküle an einer trans-cis-Isomerisierung gehindert; außerdem erscheint die trans-Konformation günstiger, da auch die Kohlenwasserstoffketten der Lipiddoppelschichten in der trans-Konformation vorliegen. Durch die Fixierung in diese Doppelschicht werden die Moleküle an der Rotation um die eigene Bindungsachse und damit an der Isomerisierung gehindert, das cis-Produkt entsteht also zu einem wesentlich geringeren Teil.

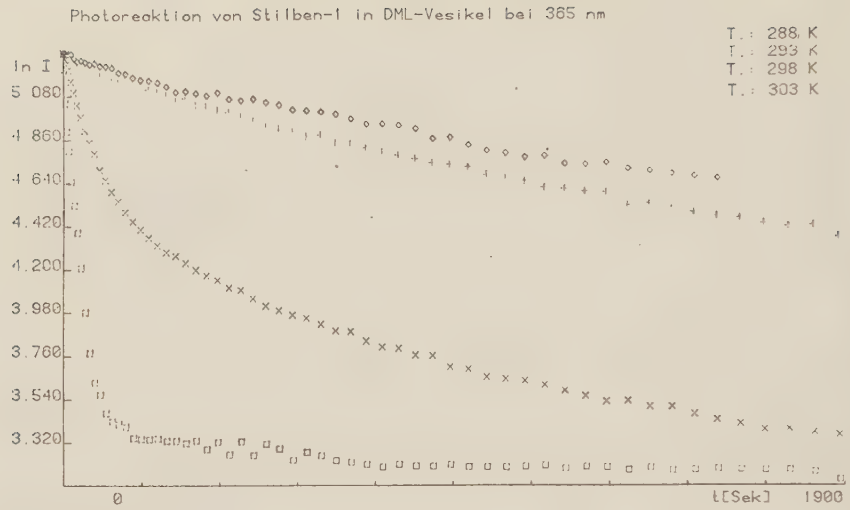


Abb. 5.13: Temperaturabhängiges Verhalten von Stilben-1 in DML-Vesikel, beobachtet über die Änderung der Fluoreszenzintensität

Ganz anders ist das Verhalten oberhalb der Phasensprungtemperatur, wenn die Vesikeldoppelschicht aufgelockert ist, trans- und gauche-Konformationen sich abwechseln. Die Rotation im angeregten Singulettzustand ist hier viel einfacher möglich, ein photochemisches trans-cis-Gleichgewicht wird sich also viel schneller einstellen.

Es wäre bestimmt wünschenswert, einen Laserfarbstoff wie Stilben-1 in solch einer Matrix zu stabilisieren. Für die praktische Anwendung sind solche wässrigen Vesikellösungen nicht besonders geeignet, da sie

a) nicht einfach herzustellen sind,
b) nicht besonders haltbar und dazu
c) relativ kostspielig sind.

Will man Farbstoffmoleküle wie Stilben-1 an ihrer trans-cis-Isomerisierung hindern, so scheinen Tensidmoleküle, die zwar nicht so effektvolle Änderungen der photochemischen Stabili-

tät hervorrufen wie Lipiddoppelschichten, praktikabler, da sie einfacher zu handhaben und viel preiswerter sind. Sie stellen letztlich einen Kompromiss dar, da sie die Vorteile von wässrigen Lösungen (hohe Wärmekapazität, kein Schliereneffekt) mit einer niedrigen partiellen photochemischen Quantenausbeute für den Initialschritt der Reaktion koppeln.

5.2.6. Messungen in sauerstoffarmen Lösungen

Unter Ausschluß von Sauerstoff erhält man für den ersten Teilschritt der Reaktion geringere partielle photochemische Quantenausbeuten. Der Initialschritt der Reaktion wird außer in wässriger Lösung, wo keine signifikante Änderung des φ_1^A-Wertes zu beobachten ist, verlangsamt.

Tabelle 5.5:

partielle photochemische Quantenausbeuten in sauerstoffhaltiger und sauerstoffarmer Lösung, bestrahlt bei λ = 365

	$\varphi_1^A \cdot 10^{-2}$	
in	O_2	N_2
H_2O	7,35 ± 0,16	7,10 ± 0,20
MeOH	3,75 ± 0,15	1,39 ± 0,10
Et-Gly	1,57 ± 0,03	0,66 ± 0,01

5.2.7 Fluoreszenzmessungen am OMA-System

Die partiellen photochemischen Quantenausbeuten für den ersten Teilschritt wurden auch an dem in Kap. 3.2 beschriebenen OMA-System ermittelt. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit denen an dem konventionellen ZFM4-Fluorimeter gemessenen Werten überein, wie aus Tab. 5.6 ersichtlich.

Tabelle 5.6:

Vergleich der berechneten partiellen photochemischen Quantenausbeuten zwischen ZFM 4 und OMA

	ZFM 4		OMA	
in	$Q \cdot 10^3$	$\varphi_1^A \cdot 10^{-2}$	$Q \cdot 10^3$	$\varphi_1^A \cdot 10^{-2}$
MeOH	4,72±0,02	3,70±0,04	7,01±0,04	3,74±0,02
Et-Gly	5,52±0,02	1,59±0,02	7,10±0,03	1,58±0,02

5.2.8. Resumé

Aus allen Untersuchungen über den Laserfarbstoff Stilben-1 lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

a) Stilben-1 zeigt keine Veränderung des Reaktionsspektrums über einen großen Konzentrationsbereich,

b) das Molekül zeigt bei Bestrahlung eine reversible Photoreaktion in einen photostationären Zustand, aus dem es dann langsam weiter reagiert,

c) die trans-cis-Isomerisierung kann durch Einlagerung des Moleküls in eine Matrix stark vermindert werden.

5.3. Photochemische Eigenschaften des Phenylindens

Kann die Photoisomerisierung der Doppelbindung durch sperrige Substituenten oder durch Fixierung in einen Fünf- oder Sechsring erschwert oder verhindert werden, dann sollte man erwarten, daß das entsprechende Molekül eine höhere Photostabilität zeigt.

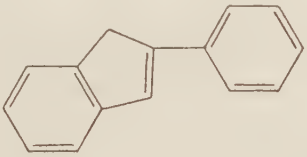


Abb. 5.14: Strukturformel von Phenylinden

Um diese Arbeitshypothese für Synthesevorschläge zur Stabilisierung des Stilbengerüstes zu untermauern, wurde Phenylinden, das einfachste Stilben-Analogon mit im Fünfring fixierter Doppelbindung photochemisch untersucht. Es wurde nur eine geringe Änderung der Absorptionsbande im Vergleich zum Stilben beobachtet, die Überbrückung hat also kaum einen Einfluß auf das - System des Chromophors. Die photochemischen Quantenausbeuten für den ersten Teilschritt der Reaktion unterscheiden sich hingegen stark. Das Phenylinden hat eine um den Faktor 100 geringere photochemische Quantenausbeute als Stilben und eine um ca. 10-fach niedrigere als der Laserfarbstoff Stilben-1. Entsprechend der niedrigen partiellen photochemischen Quantenausbeute ist die Fluoreszenzintensität gegenüber dem nicht überbrückten Stilben erhöht und liegt in der Größenordnung von Stilben-1.

Tabelle 5.7:

Vergleich der partiellen photochemischen Quantenausbeuten der ersten Teilreaktion von Stilben, Stilben-1 und Phenylinden

	Stilben	Stilben-1	Phenylinden
φ_1^A	0,46	0,037	0,0025

Tabelle 5.8:

Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten von Stilben, Stilben-1 und Phenylinden in MeOH

	Stilben	Stilben-1	Phenylinden
η_i	0,038 [54]	0,60 [15]	0,82

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß sowohl die Photostabilität als auch die Fluoreszenzquantenausbeute durch Überbrückung erhöht wird. Weitere Untersuchungen an überbrückten Stilben-1-Systemen, die erst synthetisiert wurden [58], müssen folgen, um zu sehen, ob diese Resultate bestätigt werden können.

Phenylinden erwies sich noch aus einem anderen Grund als interessant. Da die Photoreaktion über einen großen Zeitraum aus einem einzigen linear unabhängigen Schritt besteht (Abb. 5.15, 5.16) war es möglich, die partiellen photochemischen Quantenausbeuten des ersten Teilschrittes der Reaktion über Absorptionsmessungen zu bestimmen. Damit konnten die über Absorptionsmessungen und über Fluoreszenzmessungen bestimmten photochemischen Quantenausbeuten erstmalig direkt miteinander verglichen werden. Wie aus Tab. 5.9 ersichtlich, stimmen beide photochemischen Quantenausbeuten für den ersten Reaktionsschritt trotz der größeren experimentellen Fehler bei der Fluoreszenzmessung, bedingt durch das Einstrahlverfahren und die hohe Verstärkerstufe am Photomultiplier, gut überein.

Tabelle 5.9:
partielle photochemische Quantenausbeute des ersten Teilschrittes, bestimmt über Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen in MeOH

	λ	I_o	$\varphi_1^A \ 10^{-3}$
Fluoreszenzmessung	313 nm	$7{,}68\ 10^{-9}$	$2{,}35 \pm 0{,}09$
	334 nm	$3{,}75\ 10^{-10}$	$3{,}20 \pm 0{,}45$
Absorptionsmessung	313 nm	$4{,}80\ 10^{-10}$	$2{,}52 \pm 0{,}005$

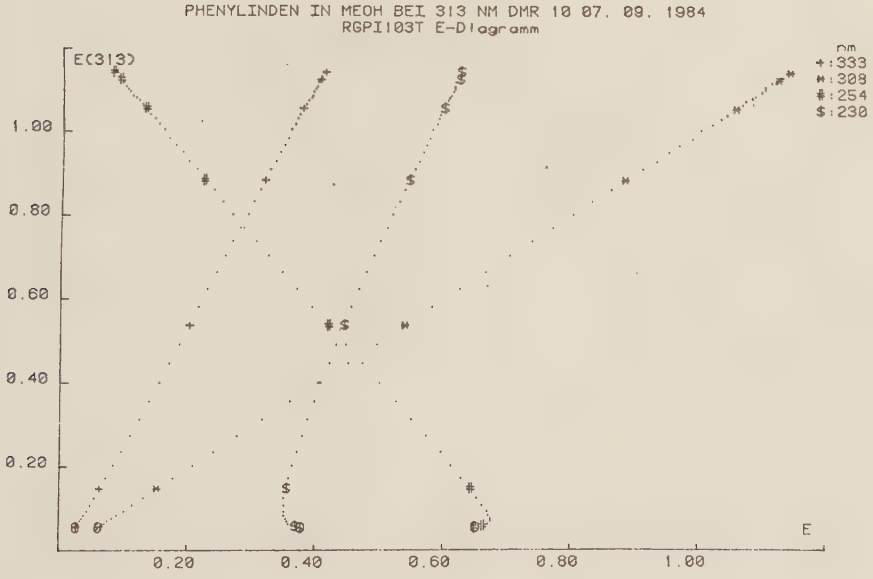


Abb. 5.15: E-Diagramme der Photoreaktion des Phenylindens

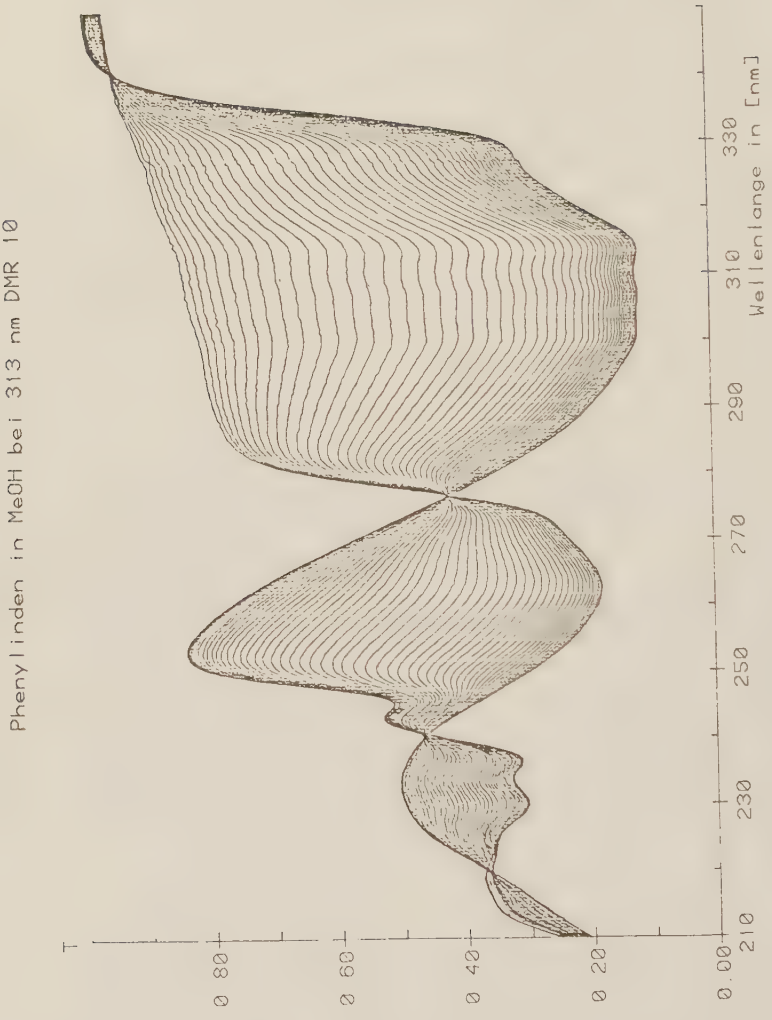


Abb. 5.16: Reaktionsspektrum von Phenylinden in MeOH, bestrahlt bei 313 nm mit einer Hg-Lampe Typ ST 75

5.4. Der Laserfarbstoff Furan-1

Das Reaktionsspektrum (Abb. 5.18) des Laserfarbstoffes Furan-1 wurde über einen Zeitraum von ca. 14 Tagen aufgenommen. Anschließend wurden E-E- und EDQ2-Diagramme bei ausgewählten

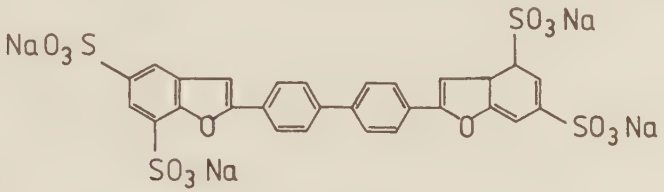


Abb. 5.17: Strukturformel von Furan-1

Wellenlängen erstellt. Aus den EDQ2-Diagrammen (Abb. 5.19) ist ersichtlich, daß die ablaufende Photoreaktion aus zwei linear unabhängigen Teilschritten bestehen könnte. Aus diesem Grund wurden Extinktions-Zeit-Kurven nach Runge-Kutta [11] für eine aus zwei linear unabhängigen Teilschritten bestehende Reaktion simuliert. Diese Rücksimulation (Abb. 5.20) zeigt zwar Übereinstimmung mit den erhaltenen Meßwerten; werden den errechneten Eigenwerten jedoch Standardabweichungen aufgeprägt, dann erhält man sehr große Abweichungen von den Meßwerten und eine Übereinstimmung mit dem angenommenen Mechanismus erscheint fraglich. Dieselbe Rücksimulation wurde auch mit der 1. Ableitung des Reaktionsspektrums ausgeführt, hier ist eine bessere Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Meßwerten erkennbar (Abb. 5.21). Dies kann folgende Gründe haben:

a) die Δ dE/dλ-Werte weisen größere Differenzen auf und
b) die dE/dλ-Werte können sowohl negativ als auch positiv sein.

Die Rücksimulation nach Runge-Kutta fällt deshalb numerisch günstiger aus und eine Photoreaktion, die aus zwei linear unabhängigen Schritten besteht, scheint denkbar.

Leider war es nicht möglich, aus diesen Daten photochemische Quantenausbeuten zu berechnen, da bis jetzt noch keine Kenntnisse über die Photozersetzungsprodukte vorhanden sind; ein

erfolgversprechender Weg, die einzelnen Zwischenprodukte der Photoreaktion trennen und analysieren zu können, scheint die HPLC zu sein. Als einzige Reaktionskonstante konnte bisher die photochemische Quantenausbeute des ersten Reaktionsschrittes über Fluoreszenzmessungen bestimmt werden [34].

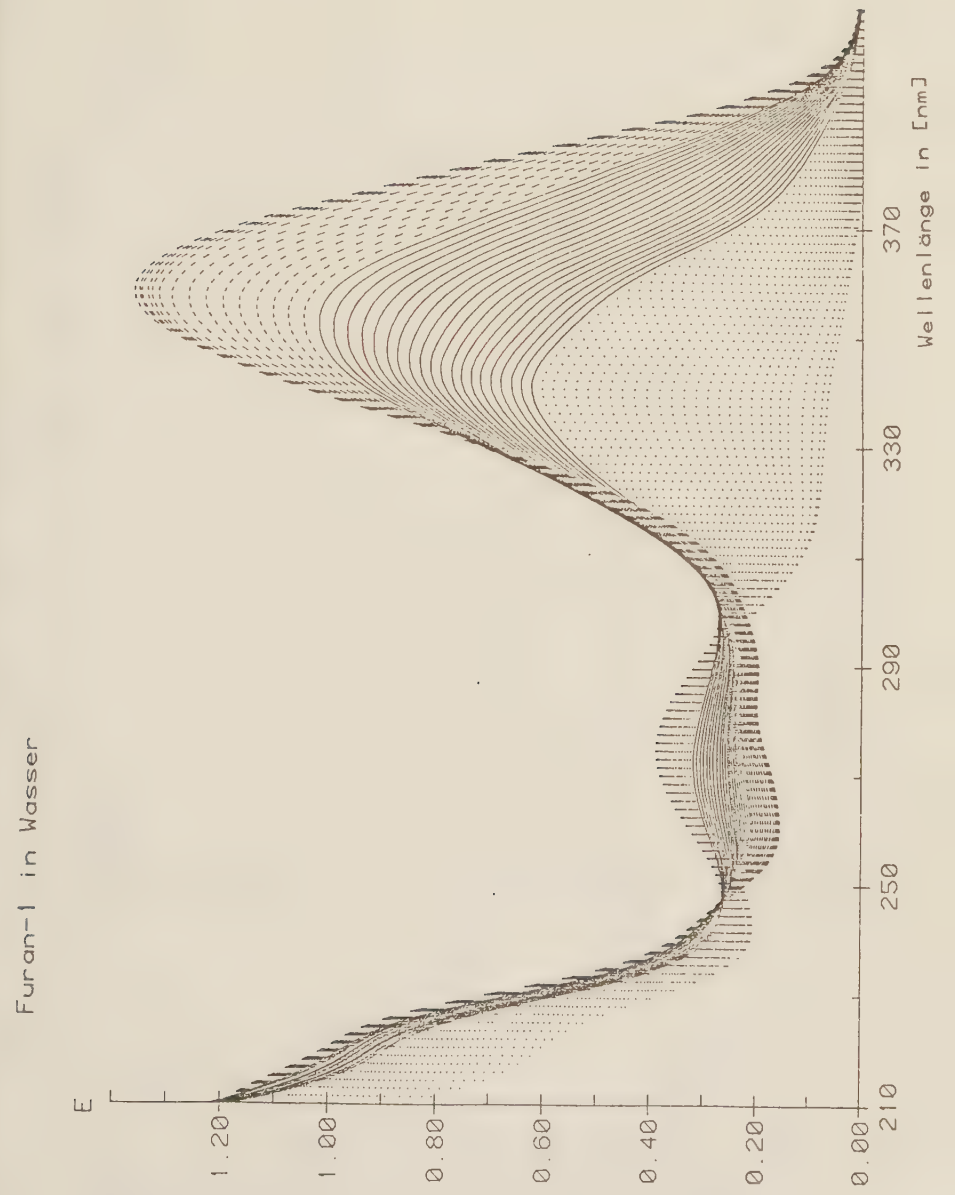


Abb. 5.18: Reaktionsspektrum von Furan-1 in H_2O, bestrahlt mit einer Hg-Hochdrucklampe HBO 500

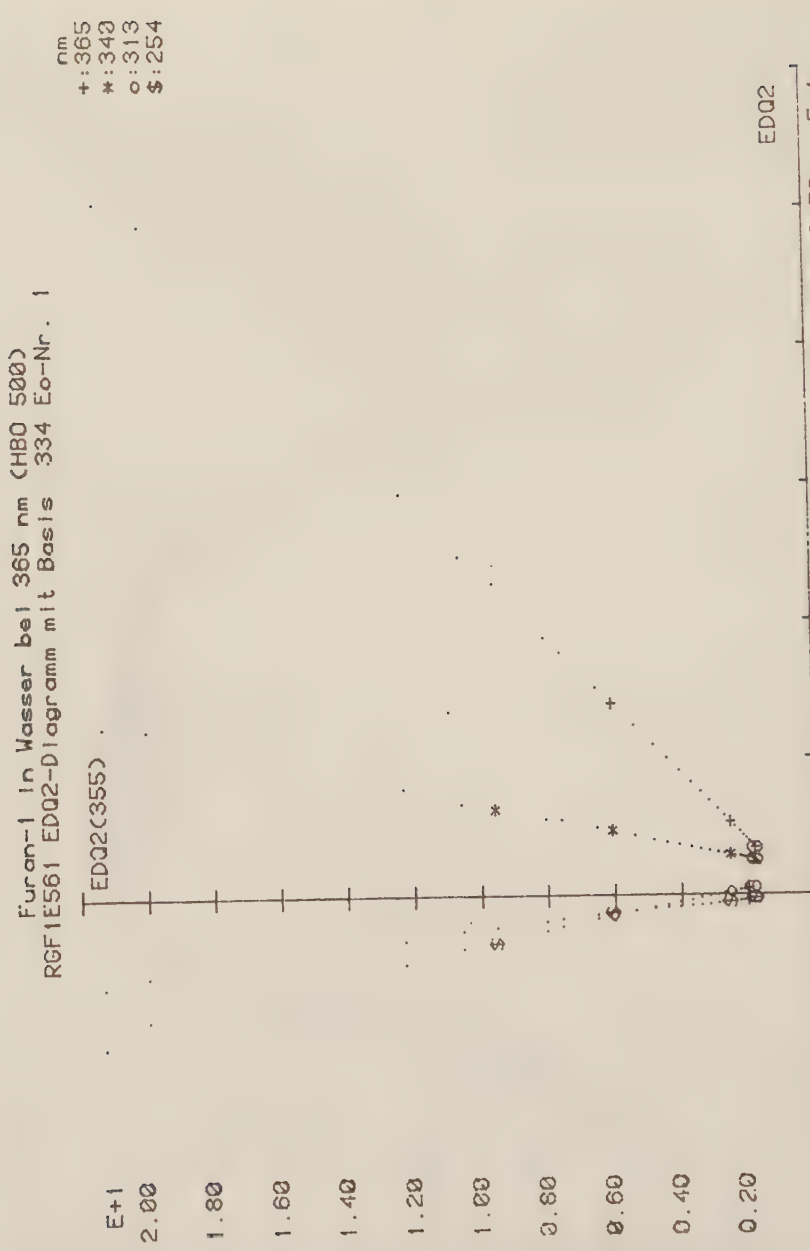


Abb. 5.19: EDQ2-Diagramme von Furan-1 (Basiswellenlänge 334 nm)

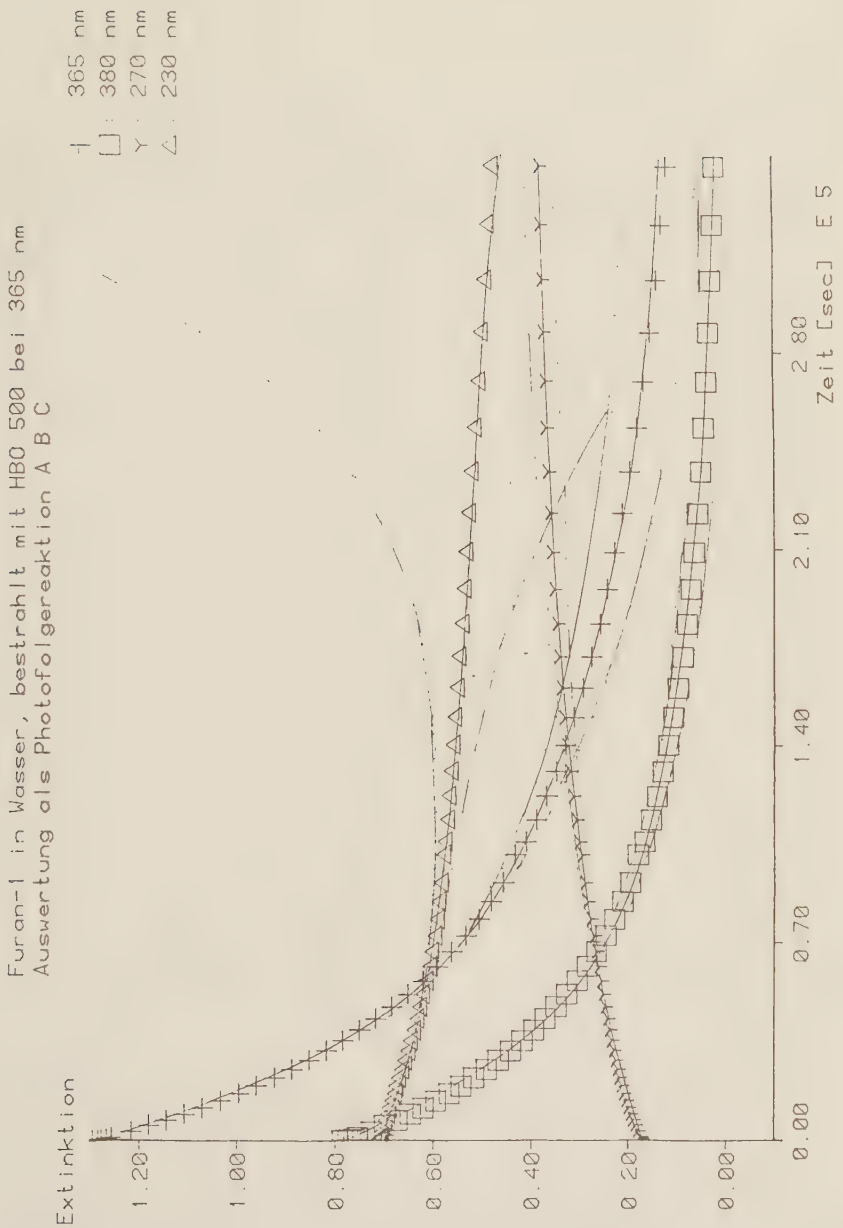


Abb. 5.20: E/t-Diagramm mit Rücksimulation nach dem Mechanismus
A ⟶ B ⟶ C

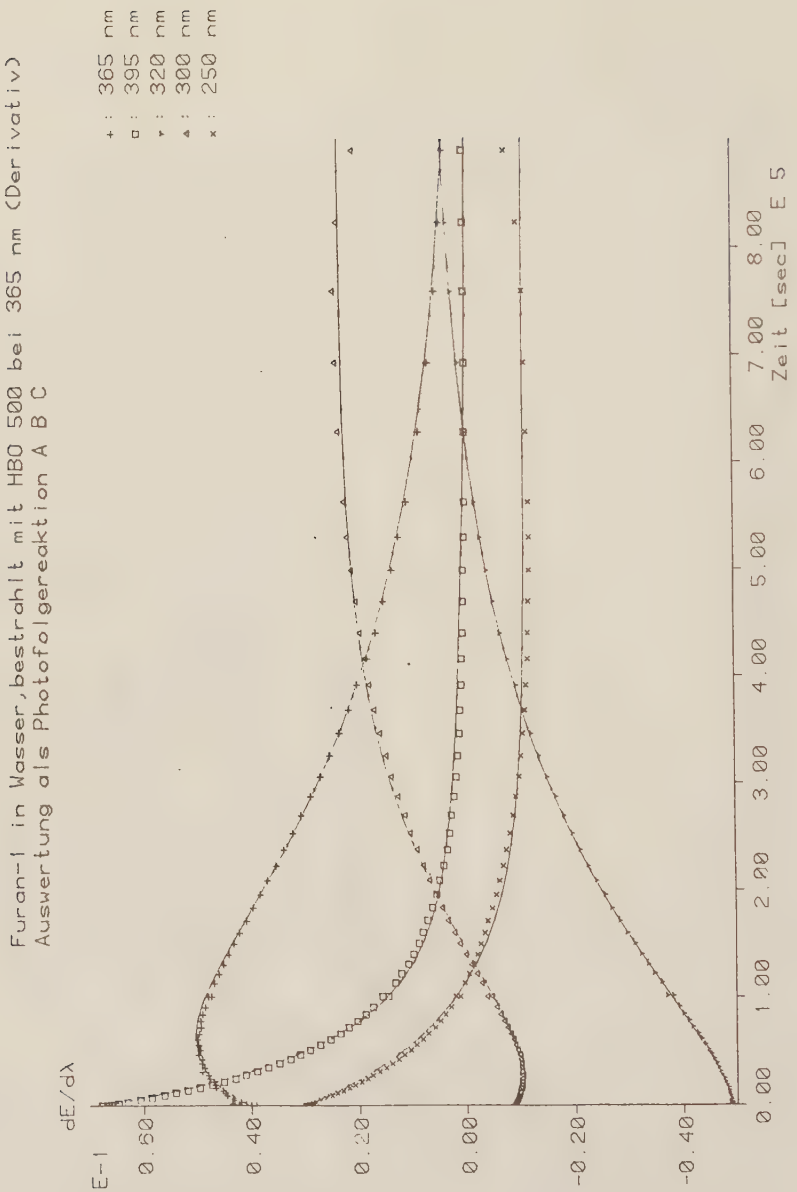


Abb. 5.21: Rücksimulation nach Runge-Kutta für Derivativmeßwerte nach A ⟶ B ⟶ C

5.5. Messungen am Laser

Ein wichtiges Kriterium für Laserfarbstoffe ist ihre Langzeitstabilität. Als Maß dafür kann die partielle photochemische Quantenausbeute des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes angesehen werden, doch auch Absorptionseffekte und Fluoreszenzlöschphänomene haben eine Einfluß auf die Stabilität eines Laserfarbstoffes.

Die Photozersetzungskurven der Laserfarbstoffe Stilben-1 und Furan-1 wurden in Tensiden, Wasser und Et-Gly untersucht. Ähnlich wie, falls man die Fluoreszenzintensität gegen die Zeit aufträgt, besteht im Falle des Stilben-1 der Anfangsteil der Reaktion aus einem schnellen Abfall der Laserleistung, dem ein zweiter langsamerer Teil folgt. Ist der schnelle Abfall anfangs in NP 12 sehr steil - die Laserintensität sinkt auf 2/5 der Anfangsintensität, so beobachtet man bei der Reaktion in NP 25 und in Ethylenglykol nur einen Umsatz von ca. 1/5 für den ersten Teilschritt der Reaktion, wie aus Abb. 5.22 zu erkennen ist. Vergleicht man die partiellen photochemischen Quantenausbeuten des ersten Reaktionsschrittes miteinander, so sieht man, daß sie fast gleich sind. Es ist also eine gute Übereinstimmung zwischen Quantenausbeute und Abfall der Laserleistung zu erkennen. Nicht exakt geklärt werden konnte, aus welchen Gründen die Laserleistung nach einer gewissen Zeit in NP 25-haltiger Tensidlösung stark abnimmt. Untersuchungen über die Langzeitstabilität von Tensiden ergaben, daß NP 25 eine geringere Photostabilität als andere Tensidspezies besitzt. Es ist deshalb zu vermuten, daß das Tensid sich bei der starken Laserbestrahlung zersetzt und der Farbstoff dann nicht mehr mit den mizellaren Strukturen der Tenside wechselwirken kann. Ausgeschlossen ist ein zufälliger Abfall der Laserleistung, da alle Versuche mehrmals wiederholt wurden und der Einbruch der Laserleistung immer bei ca. 4 bis $5 \cdot 10^5$ Blitzen auftrat.

Interessant war außerdem, daß alle Messungen, die in ethylenglykolischer Lösung ausgeführt wurden, größere Schwankungen zeigten. Hier kann nicht ausgeschlossen werden, daß ther-

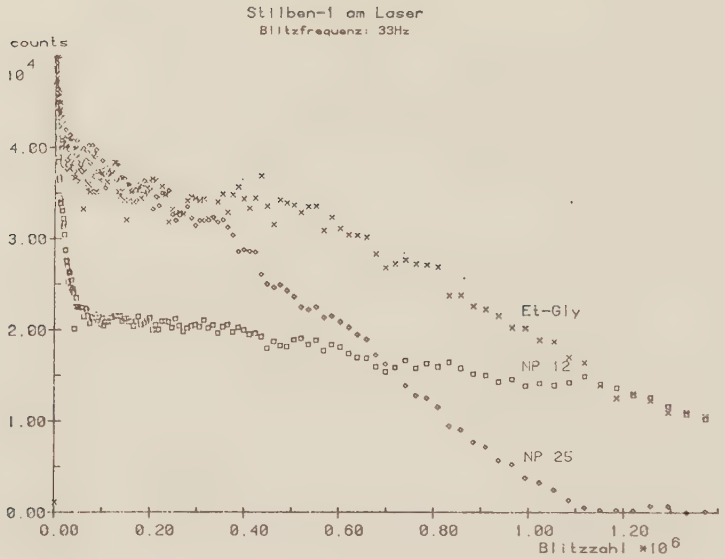


Abb. 5.22: Photobleaching von Stilben-1 am N_2-Laser

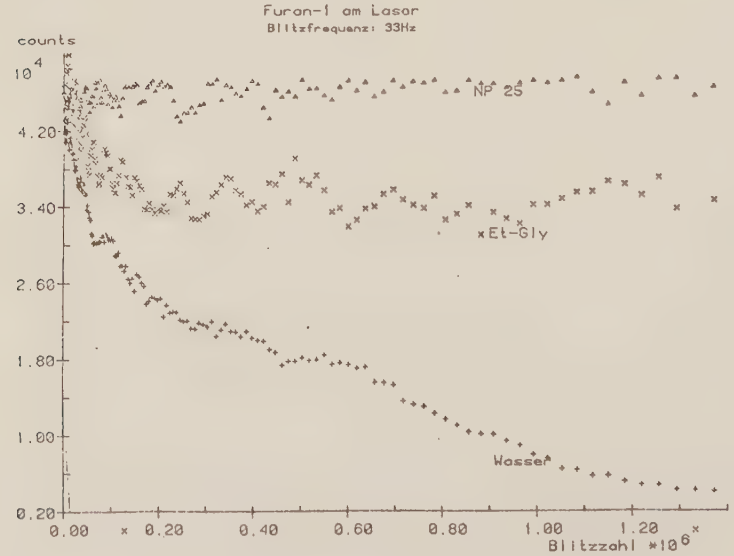


Abb. 5.23: Photobleaching von Furan-1 am N_2-Laser

mische Effekte die optischen Eigenschaften des System veränderten.

Beim Farbstoff Furan-1 kann man erkennen, daß die Laserleistung in wässriger Lösung sehr schnell abnimmt, in Ethylenglykol dagegen langsamer abfällt, wie nach den ermittelten photochemischen Quantenausbeuten [34] des ersten Teilschrittes der Reaktion zu erwarten war. In tensidhaltiger Lösung findet man eine noch stabilere Laserleistung (Abb. 5.23).

Zudem konnte nachgewiesen werden, daß beide Farbstoffe in tensidhaltigen Lösungen eine bessere Laserleistung zeigen, das Maximum allerdings langwellig verschoben ist (Abb. 5.24, 5.25). Außerdem wurde die Laserleistung und der spektrale Bereich der Laseremission an einigen neuen Stilbenderivaten, deren partielle photochemische Quantenausbeuten (33) entnommen wurden, bestimmt. Die Laserleistung der Farbstoffe, deren Strukturformeln in Tab. 5.10 wiedergegeben sind, wurde jeweils im Maximum der Laseremissionskurve ermittelt und mit Rhodamin 6G als Standard verglichen.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind der Tab. 5.9 und Abb. 5.26 und 5.27 zu entnehmen [51]. Dabei erweisen sich die Farbstoffe BTW 1113 und BTW 1115 im direkten Vergleich zu Stilben-1 als interessant, da sie

a) im selben Spektralbereich Laserlicht emittieren und
b) einen höhere Laserleistung als Stilben-1 aufweisen.

Tabelle 5.9:

relative Laserleistung der untersuchten Stilbenderivate im Vergleich zu Rhodamin 6G

Farbstoff	rel. Int. [%]	λ_{max} der Laserleistungskurve in [nm]
Rhodamin 6G	100,0	589
BTW 1113	71,4	424
BTW 1115	63,6	420
Stilben-1	53,5	416
BTW 1150	35,6	474
7252	16,4	400
BTW 1162	15,0	445
7247	12,9	437
BTW 741	6,6	442
7250	4,0	420
BTW 556	3,8	425
7244	3,7	416
BTW 919	3,2	440

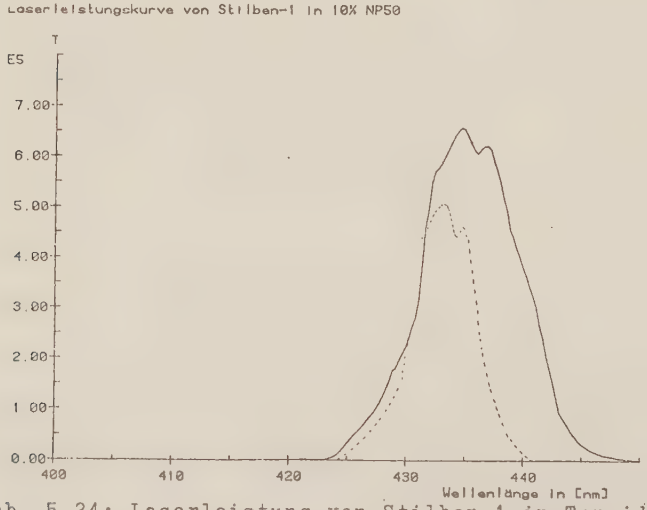


Abb. 5.24: Laserleistung von Stilben-1 in Tensidlösung
- - - - Ethylenglykol ——— Tensid

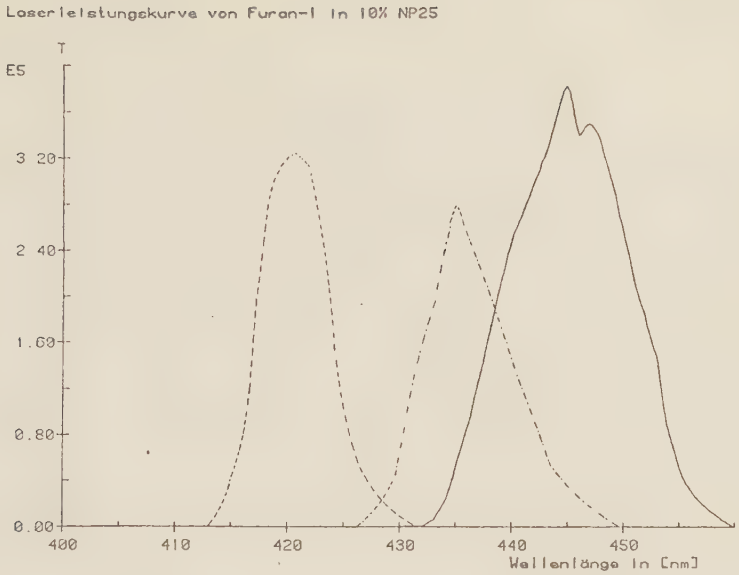


Abb. 5.25: Laserleistung von Furan-1 in Tensidlösung
---- Ethylenglykol - - - Wasser ——— Tensid

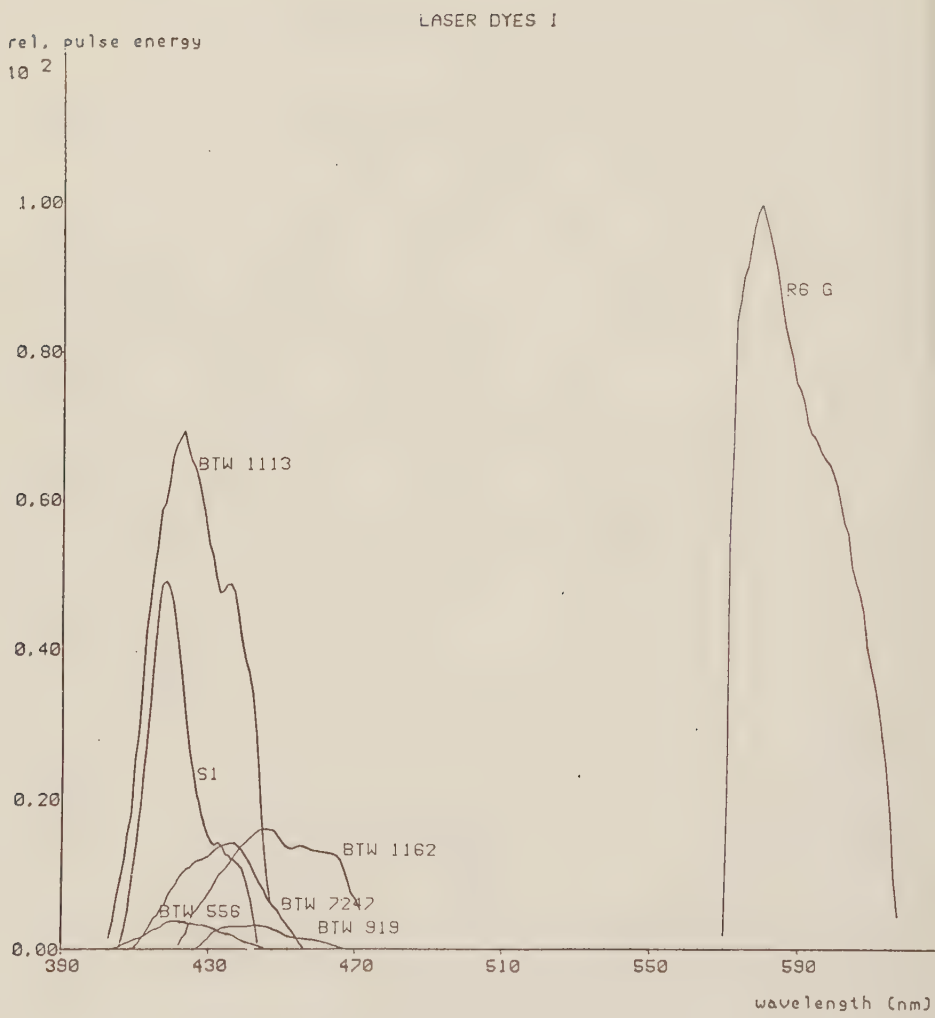


Abb. 5.26: Laserleistungskurve einiger Stilben-1-Derivate in Ethylenglykol mit einem Excimerlaser

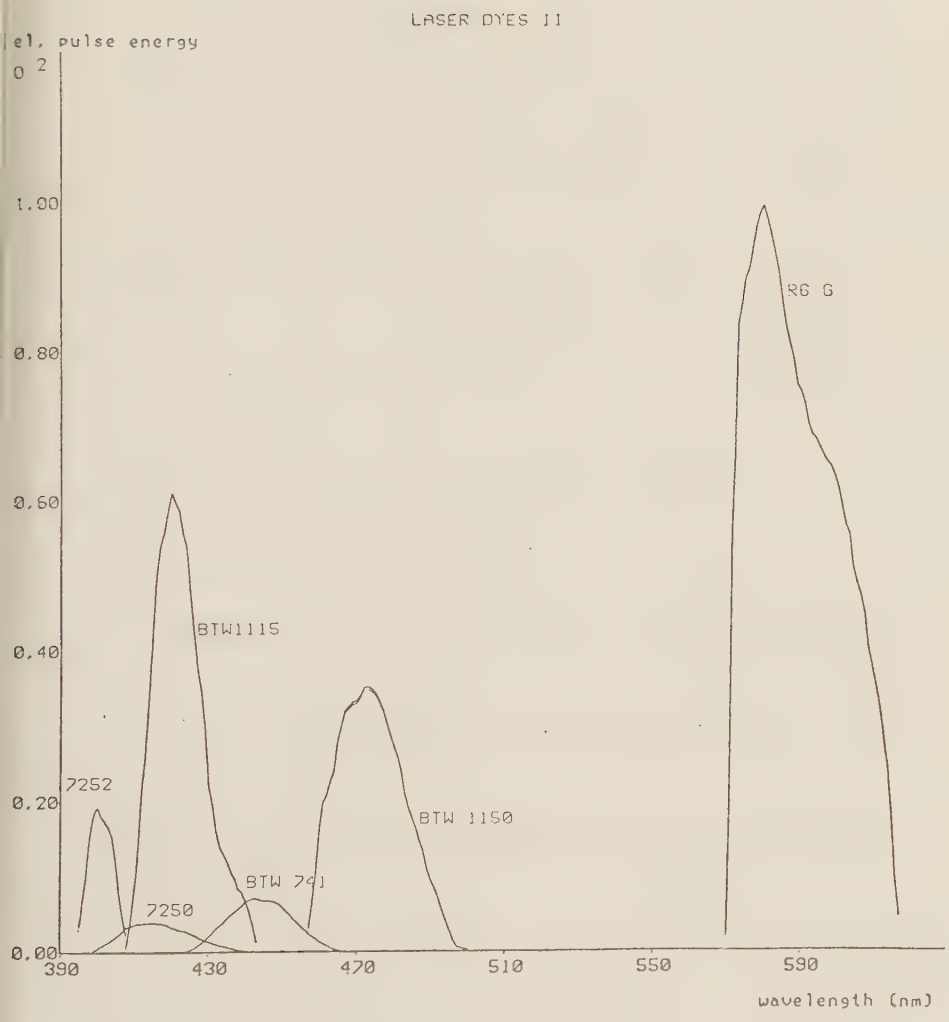
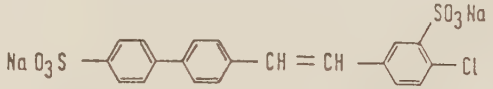


Abb. 5.27: Laserleistungskurve einiger Stilben-1-Derivate in Ethylenglykol mit einem Excimerlaser

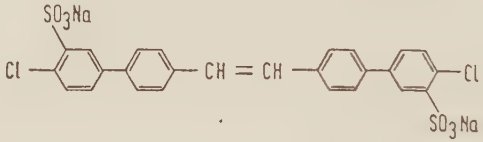
Tabelle 5.10:

Strukturformeln der untersuchten Stilben-1-Derivate, geordnet nach absteigender Laserleistung

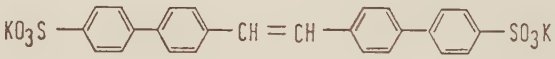
BTW 1113
MG = 570,97



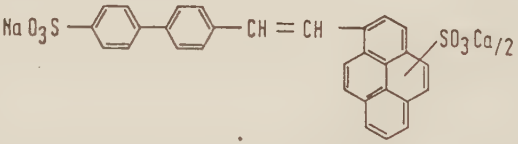
BTW 1115
MG = 605,42



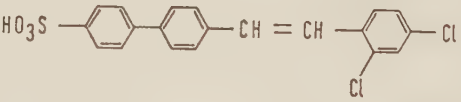
Stilben – 1
MG = 568,72



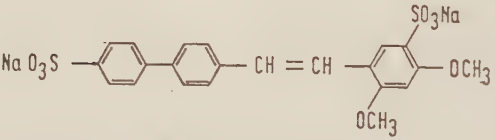
BTW 1150
MG = 581,61



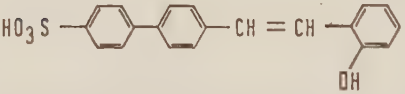
7252
MG = 405,29



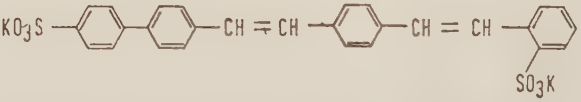
BTW 1162
MG = 520,48



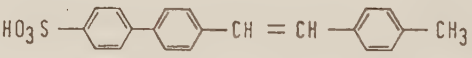
7247
MG = 362,40



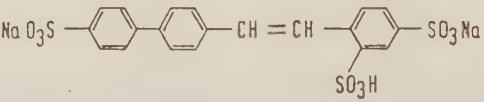
BTW 741
MG = 594,78



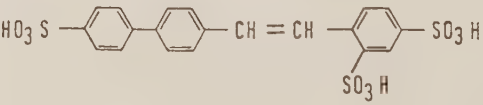
7250
MG = 350,43



BTW 556
MG = 540,49



7244
MG = 496,52



BTW 919
MG = 485,53

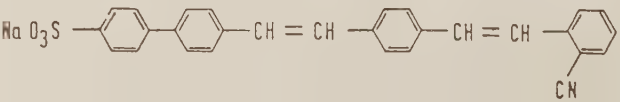
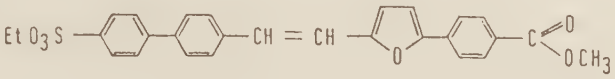


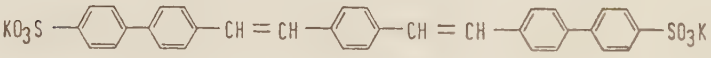
Tabelle 5.10:

Diese Farbstoffe konnten in ethylenglykolischer Lösung nicht zur Laseraktion angeregt werden

BTW 1019
MG = 488,55

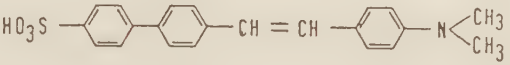


BTW 731
MG = 670,88

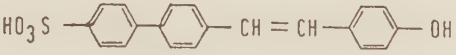


7245
MG = 418,51

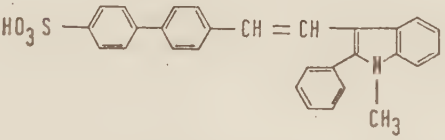
7251
MG = 379,47



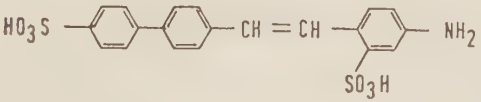
7243
MG = 362,40



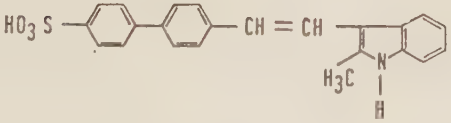
7233
MG = 465,57



7248
MG = 431,48



7234
MG = 389,47



6. Anhang

6.1. Strahlungsquellen

Als Bestrahlunsquellen wurden die Quecksilberhochdrucklampen ST 46, ST 48, ST 75 (Quarzlampengesellschaft Hanau), HPK 125 (Fa. Phillips, Hamburg) und HBO 500 (Fa. Osram, Berlin) verwendet. Zur Stromversorgung diente sowohl ein programmierbares Gleichstromnetzgerät TN 300-600 (Fa. Heinzinger), als auch Gleichstromnetzgeräte der Fa. Zeiss.

6.2. Filter

Aus dem Quecksilberlinienspektrum wurden durch Präzisionsinterferenzfilter (PIL-1 436, PIL-1 404, UV-PIL 365, UV-PIL 334, UV-PIL 313, jeweils Fa. Schott & Gen., Mainz) einzelne Linien ausgewählt. Da die Quecksilberhochdrucklampen im kurzwelligen Bereich viele Linien aufweisen, können mit einem Interferenz-Reflexionsfilter UV-R-250 (Fa. Schott & Gen.) nur Liniengruppen ausgewählt werden. Das Bestrahlungslicht bei λ = 254 nm ist daher nicht mehr streng monochromatisch.

6.3. Bestimmung der Lichtintensität

Zur Bestimmung der Bestrahlungsintensität wurden das Eisenoxalataktinometer nach Parker und Hatchard [59, 60] und Azobenzol [61, 62] verwendet. Als physikalische Intensitätsmesser dienten UV-empfindlichen Photodioden Typ BPW 35 (AEG, Frankfurt/M).

6.4. Küvetten

Es wurden ausschließlich spektralvermessene Küvetten aus Quarzglas "Suprasil" mit einem Lichtweg von 1 cm, 0,1 cm, 0,05 cm und 0,02 cm (106-QS, 110-QS, 111-QS und 136-QS, Fa. Hellma) verwendet. Für die Stickstoff-Einleitungs-Apparatur wurde ein

Anschlußstutzen (NS 11) mit Teflonhahn angeschmolzen.

6.5. Stickstoff-Einleitungs-Apparatur

Dreiringstickstoff (Restmengen von Sauerstoff werden durch einen BTS-Katalysator entfernt) wird durch eine feine Kapillare etwa 30 Minuten lang (ca. 1ml/min) in die Küvette geleitet. Die Anlage ist so angeordnet, daß die Stickstoffzufuhr unterbrochen werden kann, ohne daß die Lösung erneut mit Sauerstoff in Berührung kommt.

6.6. Lösungsmittel

Technisches Methanol wird destilliert, mit einer Quecksilbertauchlampe HPK 125 bestrahlt und anschließend mehrfach rektifiziert [63]. Die Durchlässigkeit ist besser als von UVASOL-Methanol.

Alle anderen Lösungsmittel sind UVASOL-Produkte der Fa. Merck (Darmstadt).

6.7. Tenside

Bei den Tensiden handelt sich es um oxalkylierte Nonylphenylpolyethylenglykole unterschiedlicher Kettenlänge. Die Tensidlösungen wurden im Ultraschallbad Typ Sonorex 102 (Fa. Bandelin, Berlin) hergestellt.

6.8. Datenverarbeitung

Zur Steuerung des Fluorimeters und zur Auswertung der Meßdaten wurden folgende Programme geschrieben:

ZFM4: Programm zur Steuerung und Datenerfassung des ZFM 4

UMSPE: Umspeicherung der Meßdaten in ein auswertbares Datenformat

KINLNI: Programm zur Auswertung und graphischen Darstellung der Fluoreszenzmessungen auf Bildschirm und Plotter

AKTINO: Steuerung der Bestrahlungszeiten für die chemische Aktinometrie am ZFM 4

OMAUMSP: Programm zur Umspeicherung der Meßdaten, erhalten am OMA, in ein auswertbares Datenformat

PLOTTP2:OMA: Auswertung und graphische Darstellung der OMA-Messungen auf Plotter und Bildschirm

Diese Programme wurden für den TM 990-Rechner mit PDOS-Betriebssytem geschrieben. Für den TEK 4051 Tischrechner wurden folgende Programme entwickelt:

FLINTINR: Auswertung und graphische Darstellung der Fluoreszenzmessungen nach dem Mechanismus $A \overset{F}{\underset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B$

TEKPDOS: Programm zur Übertragung von Meßdaten vom TEK-Rechner auf den TM-Rechner

EXTDIG: Programm zur Berechnung molarer dekadischer Extinktionskoeffizienten aus digitalisierten Spektren

Weiterhin wurden folgende Programme zur Datenerfassung und Auswertung verwendet:

OMA-MESS: Programm zur Steuerung und Datenerfassung des OMA (E. Friz)

F/ED/EDQ: Berechnung und graphische Darstellung von E/t-, I^F_α/t-, ED-, I^F_αD-Diagrammen (A. Lorch)

FLINTINA: Auswertung der Fluoreszenzmessungen nach dem Mechanismus $A \overset{F}{\xrightarrow{h\nu}} B$ (G. Gauglitz, A. Lorch)

KINAB: Auswerteprogramm zur Ermittelung der Pseudoquantenausbeute Q mit anschließender Rücksimulation nach Runge-Kutta für die Reaktion $A \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} B$ (R. Frank, T. Klink)

KINABC: Kinetische Auswertung mit Rücksimulation nach Runge-Kutta für die Reaktion $A \longrightarrow B \longrightarrow C$ (T. Klink)

LES: Umspeichern digitalisierter Spektren vom DMR 10 (T. Klink)

SPLAU: Glätten und Ableiten digitalisierter Reaktionsspektren mit einem SPLAUS-Algorithmus (T. Klink)

ZEICH, MBLO: Plottprogramm für Reaktionsspektren (T. Klink)

7. Zusammenfassung

Die Absorptionsspektroskopie ist wegen ihrer hohen photometrischen Exaktheit die Methode der Wahl, um Konzentrationen quantitativ zu bestimmen. Aber gerade bei komplexen Reaktionen entstehen viele Produkte, die absorbieren, und es ist schwierig, die Konzentrationen der einzelnen Komponenten zu erhalten.

Deshalb wurde zur Bestimmung partieller photochemischer Quantenausbeuten komplexer Reaktionen die Fluoreszenzspektroskopie verwendet. Hier kann man oft die Konzentrationsänderung eines einzigen Stoffes verfolgen. Falls, wie bei den untersuchten Laserfarbstoffen, das Edukt ein stark fluoreszierendes Molekül ist, kann die partielle photochemische Quantenausbeute der ersten Teilreaktion ohne Kenntnis der Reaktionsprodukte bestimmt werden.

Im Gegensatz zu Absorptionsmessungen wird Fluoreszenzmessungen nachgesagt, daß sie ungenau sind, da das Fluoreszenzsignal hoch verstärkt werden muß, man im Einstrahlverfahren mißt und Fluoreszenzlösch- und Reabsorptionsphänomene die Messung stören können. Durch Steuerung, Datenerfassung und graphische Auswertung über ein TM 990-Mikroprozessorsystem konnte die Präzision der Messung und die Güte der Ergebnisse um den Faktor 10 gesteigert werden. Mit diesem System wurden die partiellen photochemischen Quantenausbeuten des ersten Teilschrittes für den Laserfarbstoff Stilben-1 in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt. In Neutraltensiden konnten die Vorteile wässriger Lösungen (hohe Wärmekapazität, kein Schliereneffekt) mit niedrigen photochemischen Quantenausbeuten gekoppelt werden. Am Beispiel des Phenylinden wird bewiesen, daß absorptions- und fluoreszenzspektroskopische Detektion des Reaktionsverlaufes zu den gleichen photochemischen Quantenausbeuten für den ersten Teilschritt führt.

Mit einer Umwälzapparatur sind Reaktionsspektren verschiedener Konzentrationen unter Laserbedingungen und mit einer starken Quecksilberlampe verfolgt worden; alle Reaktionsspektren zeigen

trotz großer Konzentrationsunterschiede und unterschiedlicher Bestrahlungsquellen den gleichen Verlauf.

Leistung und Spektralbereich des emittierten Laserstrahls wurden an einem Stickstoff- bzw. Excimerlaser bestimmt. In tensidhaltiger Lösung zeigte sich, daß die Laserleistung der beiden Farbstoffe Stilben-1 und Furan-1 verbessert und über einen längeren Zeitraum stabiler gehalten werden konnte als im wässrigen Medium. Zudem wurden 2 Stilben-1-Derivate gefunden, die bei ähnlichen photochemischen Quantenausbeuten, im selben Spektralbereich eine höhere Laserleistung besitzen.

Über Stilben-1 konnte während der Untersuchungen genauere Kenntnis des Reaktionsverlaufes zu Anfang der Reaktion erhalten werden. Für eine Photoisomerisierung mit anschließender Weiterreaktion aus dem photostationären Zustand sprechen:

a) Der Farbstoff kann durch monochromatische Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge vom trans- in das cis-Produkt umgewandelt werden und wieder zurückreagieren. Die Rückverwandlung konnte absorptionsspektroskopisch, mit dem Laser und am Fluoreszenzspektrometer nachgewiesen werden.

b) Das fluoreszierende und zur Laseraktion fähige Edukt ist das trans-Isomere.

c) Nur wenn die photochemischen Quantenausbeuten nach dem Mechanismus $A \overset{F}{\underset{}{\rightleftharpoons}} B$ ($\overset{h\nu}{\rightarrow}$) ausgewertet werden, sind sie bei unterschiedlichen Bestrahlungswellenlängen innerhalb einer Absorptionsbande konstant.

Durch Kombination von Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen konnte die partielle photochemische Quantenausbeute der Rückreaktion von Stilben-1 und einigen Derivaten abgeschätzt werden.

8. Literaturverzeichnis

1. F.P. Schäfer, Dye Lasers, Topics in Appl. Phys., Vol. 1 Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1973
2. D.N. Dempster, T. Morrow, M. F. Quinn, J. Photochem. **2**, 343 (1974)
3. Bodo Liphardt, W. Lüttke, Liebig Ann. Chem. (1981), 1118
4. Bodo Liphardt, Bernd Liphardt, W. Lüttke, Chem. Ber. **115**, 2997 (1982)
5. Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoek und Ruprecht, Göttingen, 1951
6. H. Mauser, Formale Kinetik, Bertelsmann Universtätsverlag, Düsseldorf, 1974
7. G. Gauglitz, GIT Fachz. Lab. **26**, 205 u. 597 (1982)
8. R. Kretschmer, Dissertation Universität Tübingen, 1972
9. H. Mauser, H.J. Niemann, R. Kretschmer, Z. Naturf. **27b**, 1349 (1972)
10. H.J. Niemann, H. Mauser, Z. phys. Chem. N.F. **82**, 295 (1972)
11. R. Zurmühl, Praktische Mathematik f. Ingenieure u. Physiker, Springer Verlag, Berlin, 1953, S. 339 ff
12. G. Gauglitz, Z. phys. Chem. N.F. **88**, 193 (1974)
13. G. Gauglitz, Z. phys. Chem. N.F. **113**, 217 (1978)
14. G. Gauglitz, R. Goes, W. Stooß, R. Raue, Z. Naturf., im Druck
15. E. Fischer, J. Phys. Chem. **71**, 3704 (1967)
16. G. M. Wyman, Mol. Photochem. **6**, 81 (1974)
17. J. Blanc, D. L. Ross, J. Phys. Chem **72**, 2817 (1968)
18. A. Lorch, Dissertation Universität Tübingen, 1980
19. G. Gauglitz, T. Klink, A. Lorch, Fresenius Z. Anal. Chem. **319**, 364 (1984)
20. G. Gauglitz, T. Klink, A. Lorch, 13. Spektrometertagung Herausg. K.H. Koch, H. Massmann, de Gruyter Verlag, Berlin, 1982
21. ERII PDOS Manual by Paul R. Roper, Eyring Research Insitute Inc., Provo (Utah), 1982
22. G. Gauglitz, R. Goes, zur Veröffentlichung eingereicht

23. E. Scheerer, Diplomarbeit Universität Tübingen (1980)
24. Y. Talmy, Multichannel Image Detktors, ACS-Symposium Vol. 102 (1979)
25. E. Friz, Diplomarbeit Universität Tübingen (1981)
26. E. Friz, G. Gauglitz, T. Klink, A. Lorch, Comp. Enh. Spect 1, 49 (1983)
27. Daten Handbuch TM 990, Texas Instruments, Freising
28. H. Späth, Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen, Oldenbourg-Verlag, München, 1973
29. H. Späth, Algorthmen für elementare Ausgleichsmodelle, Oldenbourg-Verlag, München, 1973
30. Optical Multichannel Analyser, Handbuch EG&G München
31. T. Molz, P. König, R. Goes, G. Gauglitz, H. Meier, Chem. Ber. **117**, 833 (1984)
32. T. Klink, Dissertation, Universität Tübingen (1984)
33. G. Gauglitz, T. Klink, W. Schmid, X IUPAC Symposium on Photochemistry, Interlaken, Juli 1984
34. R. Goes, Diplomarbeit Universität Tübingen (1981)
35. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 59th Edition, CRC Press Boca Raton (Florida) 1979
36. W. Stooß, Diplomarbeit Universität Tübingen (1984)
37. J.H. Fendler, E.J. Fendler, Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems, Academic Press, New York, 1975
38. Y.C. Jean, H.J. Ache, J. Am. Chem. Soc. **100**, 984 (1978)
39. G.S. Hartley, Trans. Farad. Soc. **31**, 31 (1935)
40. G.S. Hartley, Quart. Rev. Chem. Soc. 2, 152 (1948)
41. F.M. Menger, Acc. Chem. Res. **12**, 111 (1979)
42. P. Fromherz, Chem. Phys. Lett. **77**, 460 (1980)
43. K.A. Dill, P.J. Flory, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **78**, 678 (1981)
44. N. Muller, J. Phys. Chem. **76**, 3017 (1972)
45. H. Hoffmann, Progr. Colloid. & Polymer. Sci. **65**, 140 (1978)
46. P. Mukerjee, J.R. Cardinal, J. Phys. Chem. **82**, 1620 (1978)
47. F. M. Menger, J. Phys. Chem. **83**, 893 (1979)
48. M. Almgren, J.-E. Löfroth, R. Rydholm, Chem. Phys. Lett. **63**, 265 (1979)
49. G.W. Gray, Molecular Structure and the Properties of Li-

quid Crystals, Academic Press, New York, 1962
50. S. Friberg, Naturwissenschaften **64**, 612 (1977)
51. W. Stoeckenius. J. Biophys. Biochem. Cytol. **5**, 491 (1959)
52. A. G. Lee, Biochem. Biophys. Acta. **272**, 237 u. 285 (1977)
53. B. Csacsko, Diplomarbeit Fachhochschule Reutlingen, 1982
54. E. Friz, G. Gauglitz, R. Goes, T. Klink, W. Stooß, X IUPAC Symposium on Photochemistry, Interlaken, Juli 1984
55. B. Csacsko, E. Friz, G. Gauglitz, R. Goes, T. Klink, IX IUPAC Symposium on Photochemistry, Pau, Juli 1982
56. C.R. Prasad, A. Yoganarasimha, S.P. Ventjateshan, Indian J. Phys. **54B**, 24 (1980)
57. H. Görner, D. Schulte-Frohlinde, J. Phys. Chem. **83**, 3107 (1979)
58. K. Franke, geplante Diplomarbeit, Universität Tübingen
59. C. A. Parker, Proc. R. Soc. London, Ser. A **220**, 104 (1953)
60. C. G. Hatchard, C. A. Parker, Proc. R. Soc. London, Ser. A **235**, 518 (1956)
61. R. Frank, G. Gauglitz, J. Photochem. **7**, 355 (1977)
62. G. Gauglitz, S. Hubig, J. Photochem. **15**, 255 (1981)
63. H. Mauser, G. Gauglitz, Z. Phys. Chem. N. F. **69**, 258 (1970)

Lebenslauf

02.11.53	: geboren als ältester Sohn des Dr. med. Martin Goes und seiner Frau Ellen, geb. Ernst in Frankfurt/M
September 1960	: Einschulung in die Grundschule in Aschaffenburg
September 1964	: Übertritt auf das Kronberg-Gymnasium in Aschaffenburg
Juli 1973	: Vorabitur in Mathematik
Juni 1974	: Abitur am neusprachlichen Zweig des Kronberg-Gymnasiums
November 1974	: Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen
Juli - Oktober 1977	: Vordiplom in Chemie an der Universität Erlangen
Oktober 1977	: Wechsel an die Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
Mai - Juni 1980	: mündliche Diplomhauptprüfung
August 1980 - März 1981	: Diplomarbeit über das Thema "Zur Untersuchung der Photostabilitäts- und Fluoreszenzeigenschaften von Farbstoffen" am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Gauglitz
April 1981 - November 1984	: Dissertation über das Thema "Fluoreszenzspektroskopisches Verfahren zur Ermittlung photochemischer Quantenausbeuten angewandt auf Laserfarbstoffe" unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Gauglitz
April 1983 - Februar 1984	: Inhaber einer halben Assistentenstelle im Fortgeschrittenenpraktikum für Physikalische Chemie
seit März 1984	: Inhaber einer halben Assistentenstelle im Rahmen eines BMFT-Forschungsprojektes über die Photostabilität von Laserfarbstoffen

Meine akademische Ausbildung verdanke ich

a) an der Universität Erlangen:

H. Behrens, H. J. Bestmann, D. Breitinger, K. Brodersen, F. Eickert, J. Ellermann, G. Finckh, K. Geibel, W. Jaenicke, R. W. Saalfrank, P. v. R. Schleyer, E. Vilsmaier, G. Wedler

b) an der Universität Tübingen:

E. Bayer, G. Gauglitz, G. Häfelinger, M. Hanack, V. Hoffmann, S. Kemmler-Sack, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Pausewang, J. Strähle, W. Zeil(†)

Druck und Gesamtherstellung:
H. Hummel, Bismarckstr. 116/6
D-7410 Reutlingen, Tel. 0 71 21/4 53 77